L. N. MATUSEVICI

CRISTALIZAREA DIN SOLUȚII ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

L. N. MATUSEVICI

CRISTALIZAREA DIN SOLUȚII ÎN INDUSTRIA CHIMICA

Traducere din limba rusă

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI — 1971

Scanned with OKEN Scanner

Redactor : ing. **Murgu Emilia**
Tehnoredactor : **Ivan Theodor**
Coperta : **Ștefan Pîrîu**

În carte sînt prezentate cunoștințele de bază cu privire la teoria cristalizării din soluție. O atenție deosebită este acordată influenței suprasaturației, a temperaturii, a impurităților și a altor factori asupra operației de cristalizare și asupra calității cristalelor obținute. Sînt descrise diferitele metode de cristalizare și se fac recomandări cu privire la alegerea lor în funcție de condițiile concrete ale producției ; sînt prezentate și comparate tipurile constructive ale cristalizoarelor moderne ; se dau calculele aparatelor, se arată specificul exploatării lor, sînt prezentate metodele de prevenire a incrustărilor (a formării precipitațiilor pe pereți).

Cartea se adresează inginerilor și tehnicienilor din industria chimică și din alte ramuri industriale înrudite și poate fi folosită ca material ajutător pentru studenții din anii superiori de la specialitățiile de tehnologie chimică. Cartea va fi utilă de asemenea pentru profesori, doctoranzi și cercetătorii științifici care se specializează în problemele cristalizării din soluții.

Л. Н. МАТУСЕВИЧ
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ
В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Издательство Химия
Москва 1968

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Introducerea 7

PARTEA ÎNTÎI

LEGILE CRISTALIZĂRII DIN SOLUȚIE 11

Capitolul 1

Statica cristalizării 13

1. *Cristalele și sistematizarea lor* 13
   Simetria cristalelor 14
   Clasele de simetrie. Sisteme cristalografice 17
   Simboluri cristalografice 21
   Forma cristalelor 23
2. *Izomorfismul* 28
3. *Polimorfismul* 32
4. *Solubilitatea* 34

Capitolul 2

Cinetica cristalizării 53

1. *Formarea centrelor de cristalizare* 53
   Influența proprietăților fizico-chimice ale substanței 64
   Influența suprasaturației 72
   Influența temperaturii 73
   Influența impurităților solubile 73
   Influența agitării soluției 74
   Influența suprafeței cristaline formate 76
   Influența impurităților insolubile 78
   Influența altor factori 79
2. *Creșterea cristalelor* 80
   Teoria termodinamică a lui Gibbs-Curie-Vulf 81
   Teoria bazată pe difuziune 82
   Teorii recente 84
   Influența suprasaturării soluției 90
   Influența agitării soluției 96
   Influența temperaturii 99
   Influența impurităților solubile 100

Capitolul 3

Influența condițiilor de cristalizare asupra calității produsului 102

1. *Dimensiunea cristalelor obținute* 102
   Determinarea compoziției granulometrice a produsului cristalin .. 103
   Influența naturii sării cristalizate 109
   Influența agitării soluției 110
   Influența suprasaturației soluției 114
   Influența temperaturii de cristalizare 117
   Influența impurităților solubile 119
   Metode tehnice pentru creșterea dimensiunii cristalelor 121
2. *Puritatea produsului* 123
   Impurități obișnuite (neizomorfe) 123
   Impurități izomorfe și izodimorfe 130
   Impurități adsorbabile 139

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4

Metode de cristalizare 142

Cristalizarea izohidrică 142
Cristalizarea izotermă 143
Cristalizarea prin salifiere 147
Cristalizarea prin congelare 148
Cristalizarea ca urmare a unei reacţii chimice 149

PARTEA a II-a

TEHNICA CRISTALIZĂRII ÎN MASĂ 151

Capitolul 5

Aparate pentru cristalizarea izohidrică 152

1. *Cristalizoare cu funcţionare periodică* 152
Cristalizor staţionar 153
Cristalizoare cu agitator vertical 154

2. *Cristalizoare mecanice cu funcţionare continuă* 163
Baterie de aparate cu agitator vertical 164
Cristalizor basculant 165
Cristalizoare cu şurub elicoidal (şnec) 168
Cristalizoare cu tambur 170
Turn de cristalizare 176
Cristalizor cu strat fluidizat 176
Cristalizor rotativ 185
Alte tipuri de cristalizoare 188

3. *Cristalizoare cu vid* 192
Cristalizoare cu vid cu funcţionare periodică 197
Cristalizoare cu vid cu simplu efect 199
Cristalizoare cu vid cu efect multiplu 202
Cristalizor cu vid cu strat fluidizat 205
Cristalizoare cu vid şi cu recirculare 208

Capitolul 6

Aparate pentru cristalizarea izotermă 229

1. *Evaporatoare cu circulaţie naturală* 231
Aparat cu tub interior de circulaţie 232
Aparat cu încălzitor suspendat 233
Aparat cu încălzitor exterior 234

2. *Evaporatoare cu circulaţie forţată* 237

3. *Evaporatoare cu strat fluidizat* 242

4. *Instalaţii de evaporare cu efect multiplu* 249

5. *Evaporatoare cu pompă de căldură* 253

Bibliografie 256

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

În industria chimică, a metalurgiei neferoase şi în multe alte ramuri ale economiei naţionale, cristalizarea este o metodă larg răspîndită pentru separarea componentelor din soluţie. Datorită particularităţilor specifice ale solubilităţii diferitelor substanţe precum şi diferenţei de concentraţie a soluţiilor iniţiale, totdeauna se pot realiza asemenea condiţii de cristalizare care să permită obţinerea unui produs pur, impurităţile nedorite rămînînd în soluţia mamă. Procesul de cristalizare are o importanţă deosebită în tehnologia sărurilor şi îngrăşămintelor minerale, unde ea adesea determină calitatea produsului finit.

În funcţie de întrebuinţarea ulterioară a produselor cristalizate se pun diferite probleme. Astfel, la fabricarea îngrăşămintelor minerale nu este atît de importantă puritatea chimică a substanţelor obţinute, cît separarea produsului în cristale mari şi omogene în ce priveşte dimensiunea lor. Un asemenea produs se introduce mai uşor în sol, în depozite se aglutinează în mai mică măsură, transportul şi manipularea lui sînt legate de pierderi minime. La obţinerea substanţelor explozive şi a compoziţiilor pirotehnice, dimpotrivă, se cere un produs cu cristale fine (microcristale). În industria reactivilor chimici, chimico-farmaceutică şi fotografică, în galvanotehnie şi în alte cîteva ramuri industriale este necesară obţinerea substanţelor de o înaltă puritate.

În industrie se utilizează diferite cristalizoare care se deosebesc între ele atît prin metoda de realizare a suprasaturaţiei, cît şi prin modul de funcţionare.

Dacă problema calităţii produsului în fiecare caz concret poate fi rezolvată în mod univoc, în schimb alegerea tipului constructiv al aparatului destinat obţinerii acestui produs reprezintă o problemă mai complicată.

Calculul construcției cristalizoarelor se bazează pe cîteva relații extrem de simplificate care în final au la bază bilanțul termic și bilanțul de materiale. Alegerea utilajului pentru cristalizare și proiectarea lui se face, de regulă, pornind de la analogia cu aparatele care se folosesc în industrie pentru prelucrarea soluțiilor industriale respective sau similare lor și adesea sînt condiționate de o tradiție istoricește determinată. În felul acesta nu se ține seama de particularitățile specifice ale sării care cristalizează : tendința de a forma cristale pe suprafețele de transfer de căldură, influența vitezei de cristalizare și a intensității mișcării soluției asupra gradului său de suprasaturare și asupra mărimii cristalelor obținute etc.

Problemelor de cristalizare din soluții le-a fost consacrat un mare număr de lucrări experimentale și teoretice, însă numai cîteva din ele sînt legate de studierea cristalizării în masă în condiții care pot fi aplicate nemijlocit în practica cristalizării industriale a produselor de mare tonaj. Majoritatea acestor cercetări se referă la studierea vitezei de separare a substanței din soluție, a vitezei de creștere a diferitelor fețe ale cristalului, a influenței diferitelor impurități asupra formei cristalelor ce se separă etc. Multe din aceste lucrări sînt prezentate amănunțit în monografii speciale [1—4].

Metodele cristalizării industriale și construcția aparatelor sînt prezentate incomplet în literatura de specialitate. Pînă în prezent aceste probleme au fost tratate doar în cîteva capitole ale unor manuale de tehnologie chimică [5—11] și în referatele lucrărilor despre cristalizare, apărute, în principal, în publicații periodice de peste graniță.

În anul 1956, la Varșovia a fost editată monografia lui S. Leszczynski „Cristalizarea în industria chimică“ [12], care conține descrierea construcției diferitelor cristalizoare. În lucrare n-au fost incluse însă metodele de calcul al aparatelor și s-a acordat o atenție mult prea redusă teoriei procesului de cristalizare, ceea ce a îngreunat analizarea funcționării utilajelor și alegerea regimului optim de funcționare. Aproximativ în același spirit este scrisă cartea lui A. W. Bamforth „Cristalizarea industrială“ [13], publicată la Londra la sfîrșitul anului 1965. Trebuie menționat că ea se deosebește în mod pozitiv de monografia lui Leszczynski prin cuprinderea largă a diferitelor tipuri de utilaje de cristalizare și conține descrierea practic a tuturor tipurilor de aparate utilizate în practica mondială. De asemenea, în această carte se acordă o mare atenție funcționării specifice a utilajelor anexă. În schimb în ea nu este tratată deloc teoria procesului de cristalizare și metoda de calcul a aparatelor [14].

În ultimul timp s-au publicat monografiile lui A. Van Hook [15] și ale lui J. W. Mullin [16, 17], consacrate problemelor cristalizării în

Scanned with OKEN Scanner

masă. Prima conține o analiză destul de amănunțită a teoriei procesului de cristalizare în lumina celor mai noi cercetări, iar în cartea lui J. W. Mullin principala atenție este acordată problemelor generale ale teoriei cristalizării (cu predilecție problemei cristalizării din topituri) și unor capitole de chimie fizică. Construcția cristalizoarelor este prezentată în carte selectiv și este tratată descriptiv.

Astfel, în prezent lipsește o monografie generală, în care construcția cristalizoarelor și specificul lor de funcționare să fie examinate în conformitate cu teoria procesului de cristalizare și cu calitatea produsului ce se obține (mărimea cristalelor și puritatea lor). Prin elaborarea acestei cărți noi am încercat să suplinim, chiar și într-o măsură redusă, această lipsă, examinînd în ea problemele care se referă numai la cristalizarea sărurilor din soluții.

Cartea este formată din două părți. În prima parte sînt expuse, pe baza numeroaselor cercetări ale diferiților autori, precum și a lucrărilor originale proprii, în principal, bazele teoretice ale procesului de cristalizare în masă, din soluții apoase. Pe lîngă aceasta, se face încercarea de a prezenta o clasificare generală a numeroaselor săruri minerale care se obțin în tehnologia chimică, din punct de vedere al dimensiunilor dorite ale cristalelor de produs, al utilității introducerii cristalelor de însămînțare în soluție etc.

În a doua parte a cărții sînt descrise diferite utilaje de cristalizare, condițiile lor de exploatare și metodele de calcul ; se discută de asemenea condițiile optime de funcționare ale cristalizoarelor, avînd în vedere bazele teoretice ale procesului.

Ținînd seama de faptul că în ultimii ani în industria chimică s-au introdus diferite cristalizoare cu vid, acest tip de utilaj este prezentat în carte mai pe larg. Sînt examinate în detaliu noile construcții ale cristalizoarelor cu vid, elaborate cu participarea autorului și introduse într-o serie de ramuri industriale.

În partea a doua a cărții sînt de asemenea sistematizate cunoștințele despre metodele de prevenire a posibilității de formare a precipitatelor (crustelor) pe pereții cristalelor de diferite tipuri. Aceste precipitate sînt în special nedorite în cazul utilajelor moderne cu funcționare continuă.

Întrucît lucrarea de față reprezintă prima monografie din literatura sovietică de specialitate consacrată problemelor de cristalizare din soluții, autorul a considerat util să includă în ea un vast material bibliografic, împărțindu-l, pentru fiecare capitol, în bibliografie de bază și în cea suplimentară. În bibliografia suplimentară sînt lămurite problemele particulare ale procesului de cristalizare.

Scanned with OKEN Scanner

Autorul exprimă recunoştinţa sa sinceră profesorului K. N. Şabalin, sub conducerea căruia a fost început studiul procesului de cristalizare în masă.

De asemenea, autorul aduce mulţumiri lui V. A. Postnikov, candidat în ştiinţe tehnice care, amabil, a acceptat să scrie capitolele referitoare la exploatarea şi calculul cristalizoarelor cu strat fluidizat şi a examinat manuscrisul cu atenţie, făcînd observaţii preţioase.

Toate observaţiile cu privire la deficienţele şi lipsurile cărţii vor fi primite cu recunoştinţă de noi.

Scanned with OKEN Scanner

Partea întîi

LEGILE CRISTALIZĂRII DIN SOLUȚIE

Cristalizarea, ca orice proces chimic sau fizico-chimic, se studiază din punct de vedere static și cinetic. Statica stabilește relațiile de echilibru între cristale și soluția din care ele s-au format. Statica se referă la solubilitatea substanței pure, de asemenea la solubilitatea în prezența altor substanțe, la formele de echilibru ale cristalelor și compoziția lor.

Cinetica caracterizează viteza de desfășurare a procesului, respectiv „mecanismul" de separare a substanței din soluție. Legat de aceasta trebuie examinați factorii care influențează atît viteza de cristalizare cît și calitatea cristalelor obținute, dimensiunea și puritatea lor.

Statica și cinetica procesului de cristalizare trebuie să fie luate în considerație în mod special la proiectarea aparaturii de cristalizare care poate fi împărțită în două etape : calculul bilanțurilor și cel cinetic.

Primul determină randamentul produsului cristalin pe unitatea de soluție și cantitatea de căldură care trebuie preluată de la soluție (la cristalizarea izohidrică) sau introdusă în soluție (la cristalizarea izotermă). Pentru acest calcul este necesar să se cunoască mărimile termodinamicii statice (solubilitatea, căldura specifică, căldura de dizolvare, cea de vaporizare). Aceasta permite să se aleagă metoda cea mai rațională și să se determine parametrii limită ai procesului de obținere a cristalelor cu o compoziție chimică stabilită și în cantități necesare, cu un consum minim de căldură, apă și energie.

Prin calcul cinetic se pot stabili dimensiunile cristalizorului, respectiv mărimea suprafeței de transfer de căldură. Acest calcul trebuie însă să se efectueze ținînd seama de legile de bază ale cineticii procesului pentru a obține cu utilajul proiectat, un produs chimic pur și de o compoziție granulometrică determinată.

Pe baza celor expuse a fost stabilită ordinea de expunere a materialului în prezenta carte.

Scanned with OKEN Scanner

În prima parte a cărții se examinează bazele teoretice ale procesului de cristalizare — statica și cinetica ei. Se expun astfel datele cu privire la simetria cristalelor și clasificarea lor după acest criteriu, se discută factorii care influențează forma cristalelor obținute prin cristalizarea în masă, se analizează influența izomorfismului asupra purității cristalelor obținute, se descriu curbele de solubilitate pentru diferite substanțe și diagramele de solubilitate comună a sistemelor cu mai mulți componenți. În această parte a cărții se acordă o mare importanță factorilor care influențează viteza de formare a centrelor de cristalizare și viteza de creștere a cristalelor, deci calitatea produsului obținut.

În a doua parte a cărții „Tehnica cristalizării în masă" se descriu cîteva tipuri constructive de cristalizoare și se prezintă metoda lor de calcul, care pentru aparate de diferite tipuri se explică pe exemple numerice.

Scanned with OKEN Scanner

STATICA CRISTALIZĂRII

1. CRISTALELE ȘI SISTEMATIZAREA LOR

O particularitate caracteristică a cristalelor o constituie dispunerea strict determinată, repetată periodic în cele trei dimensiuni, a ionilor, atomilor sau moleculelor care alcătuiesc rețeaua cristalină. Această dispunere determină forma exterioară a cristalelor, specifică pentru fiecare substanță. Efectul organizării interioare a structurii cristalelor îl constituie caracterul anizotrop al proprietăților lor, respectiv neuniformitatea proprietăților mecanice, optice, electrice, magnetice și de altă natură, ale aceleiași substanțe.

În fig. 1 este reprezentat un cristal de clorură de sodiu care are formă de cub, cu rețeaua lui spațială, în nodurile căreia ionii de sodiu și de clor sînt așezați într-o ordine care se repetă regulat.

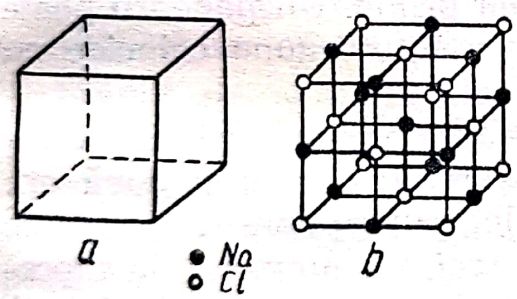


Fig. 1. Cristalul de clorură de sodiu *(a)* și rețeaua sa spațială *(b)*

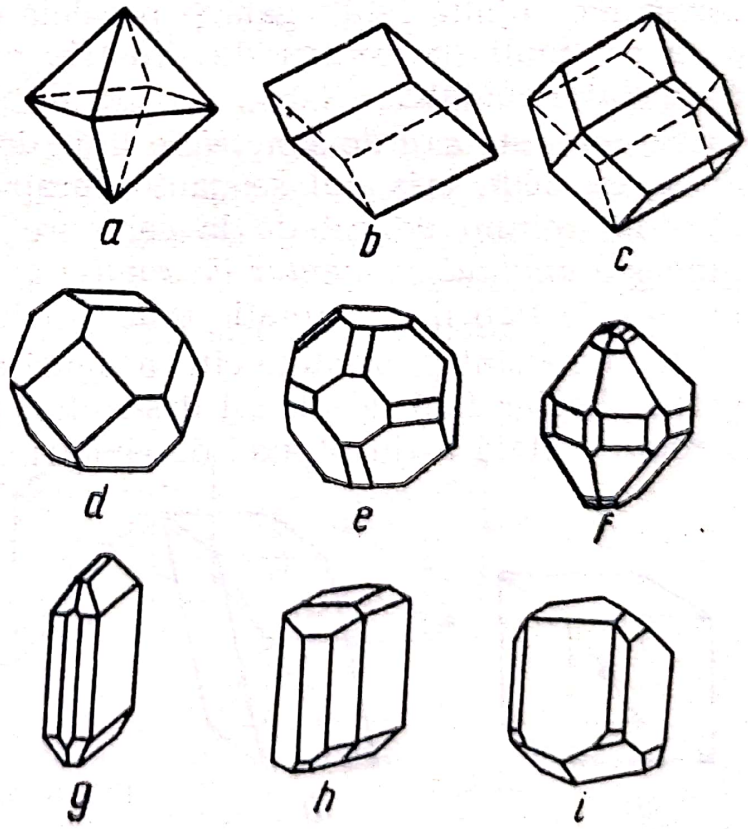


Fig. 2. Forma exterioară a cristalelor unor substanțe: *a* — CaF_2; *b* — $NaNO_3$; *c* — $CsCl$; *d* — $Pb(NO_3)_2$; *e* — $AlK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$; *f* — K_2SO_4; *g* — $(NH_4)_2SO_4$; *h* — $K_2Cr_2O_7$; *i* — $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$.

Scanned with OKEN Scanner

În funcţie de natura substanţei, forma exterioară a cristalelor poate fi relativ simplă (fig. 2*a*, *b*, *c*) sau mai complicată (fig. 2 *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*). În figurile prezentate se vede că cristalele au forma unor poliedre care posedă o simetrie bine determinată. Suprafeţele acestor poliedre sînt limitate de planuri drepte : liniile de intersecţie ale feţelor formează muchiile cristalului, iar punctele de intersecţie ale muchiilor, vîrfurile lui.

Simetria cristalelor

Clasificarea cristalelor se bazează pe simetria lor.

O figură simetrică, după cum se ştie, se compune din părţi egale care se repetă regulat. Pentru stabilirea simetriei se folosesc noţiuni geometrice auxiliare — puncte, linii, planuri — care poartă denumirea de elemente de simetrie. Elementele de bază ale simetriei sînt : centrul de simetrie, axa de simetrie şi planul de simetrie.

Centrul de simetrie (care adesea se numeşte centru de inversiune) reprezintă acel punct din interiorul cristalului, prin care trece orice linie dreaptă care întîlneşte, în ambele sensuri şi la distanţe egale de la centru, puncte identice ale figurii. Astfel, pentru cub şi paralelipiped centrul de simetrie se află la intersecţia diagonalelor spaţiale (fig. 3). Dacă cristalul are centru de simetrie, fiecărei feţe îi corespunde o altă faţă, egală şi paralelă cu prima. Un poliedru poate avea cel mult un centru de simetrie care întotdeauna coincide cu centrul de greutate.

Se numeşte *axă de simetrie* o linie dreaptă, în jurul căreia, rotindu-se cu 360°, cristalul se „autosuprapune“ de cel puţin două ori. Unghiul minim de rotaţie la care are loc suprapunerea figurii se numeşte *unghiul elementar de rotaţie al axei*, iar numărul de suprapuneri ale figurii la o rotaţie totală în jurul axei alese, *ordinul axei*.

În fig. 4 sînt prezentate cîteva figuri a căror axă de simetrie trece perpendicular faţă de planul desenului, prin centrul de greutate. La o rotaţie totală în jurul axei de simetrie, rombul *a* se autosuprapune

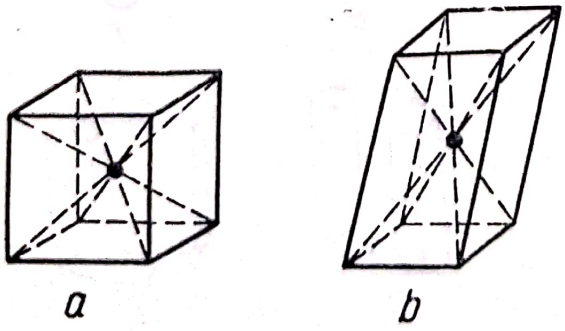


Fig. 3. Figuri cu centru de simetrie :
a — cub; *b* — pralelipiped.

Scanned with OKEN Scanner

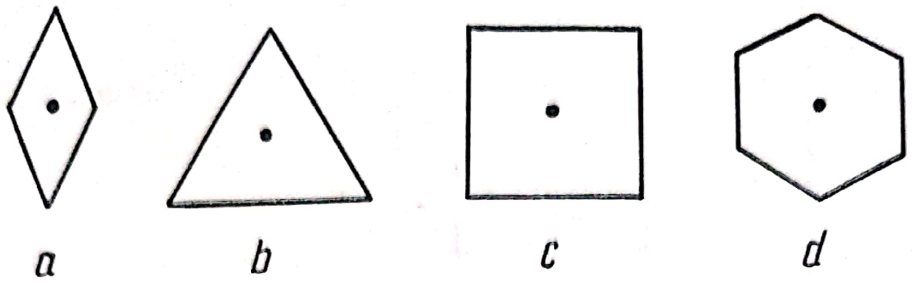


Fig. 4. Figuri cu axă de simetrie :
a — romb; *b* — triunghi echilateral; *c* — pătrat; *d* — hexagon.

de două ori, de aceea are axa de simetrie de ordinul doi, sau *axă binară de simetrie*. Triunghiul echilateral *b*, pătratul *c* și hexagonul *d* au, în mod corespunzător, axa de simetrie de ordinul trei, patru, respectiv șase.

În lucrări speciale de cristalografie [18—20] se dovedește că în cristale nu sînt posibile decît axe de simetrie de ordinul doi, trei, patru și șase.

Poliedrele pot avea mai multe axe de simetrie. De exemplu, cubul are 13 axe de simetrie (fig. 5), dintre care trei — de ordinul patru (prin centrele a două fețe paralele), patru — de ordinul trei (acestea coincid cu diagonalele spațiale ale cubului), șase — de ordinul doi (prin muchiile opuse, paralele cu diagonalele fețelor).

Planul de simetrie împarte figura astfel încît o jumătate a ei devine imaginea celeilalte. Adesea acest element de simetrie este singurul pentru un poliedru. În fig. 6 sînt prezentate un dreptunghi și o prizmă dreptunghiulară, care posedă, corespunzător, două, respectiv trei planuri de simetrie. Cubul are nouă planuri de simetrie (fig. 7) ; patru verticale, unul orizontal și patru înclinate.

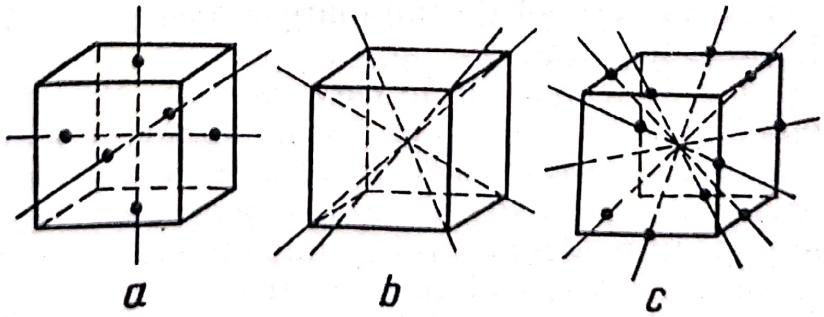


Fig. 5. Axele de simetrie ale cubului :
a — trei axe de ordinul patru; *b* — patru axe de ordinul trei; *c* — șase axe de ordinul doi.

Scanned with OKEN Scanner

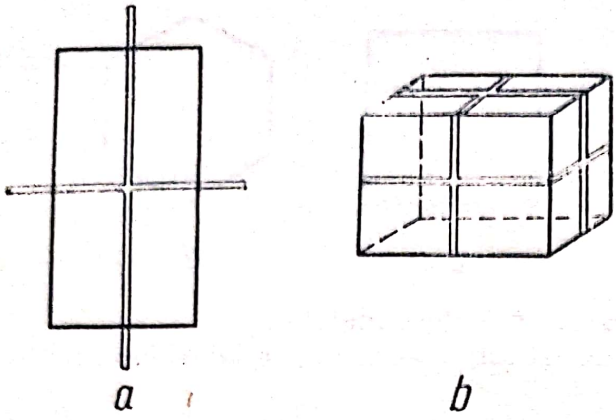


Fig. 6. Figuri care posedă planuri de simetrie :
a — dreptunghiu; *b* — prismă dreptunghiulară.

Astfel, cubul este un poliedru cu un înalt grad de simetrie care are 23 elemente de simetrie : un centru de inversiune, 13 axe și 9 planuri de simetrie.

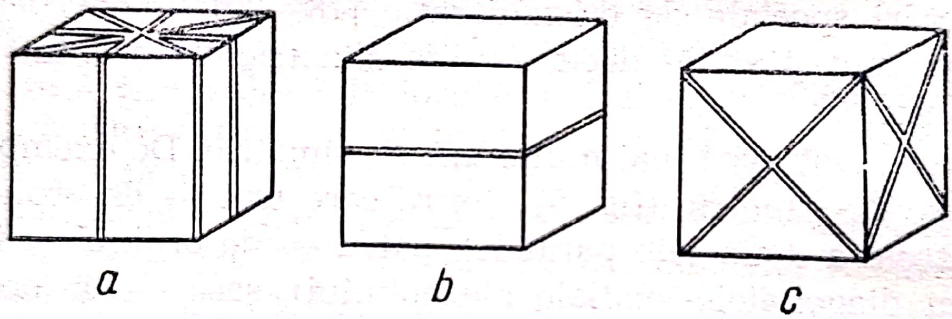


Fig. 7. Planurile de simetrie ale cubului :
a — patru verticale; *b* — una orizontală; *c* — patru înclinate.

În afară de elementele simple de simetrie enumerate, există și altele mai complicate, de exemplu axe de inversiune ale simetriei. Un astfel de element de simetrie se obține în cazul în care o față a cristalului poate fi suprapusă cu cealaltă prin rotirea primei fețe în jurul axei, cu un anumit unghi și apoi reflectarea ei prin punctul central al figurii ca prin centrul de inversiune. Astfel, acest element de simetrie constituie un fel de îmbinare a axei cu centrul de simetrie care acționează simultan.

În fig. 8 sînt arătate poliedrele care posedă axe de inversiune. Prisma trigonală (fig. 8, *a*) are axa de inversiune a simetriei *LL* de ordinul șase, deoarece la rotirea în jurul acestei axe cu 60° și reflectarea tuturor părților poliedrului prin punctul său central prisma se autosuprapune. Într-adevăr, rotind muchia *AB* cu 60° ea trece în poziția A_1B_1, iar reflectarea ei prin centru o suprapune cu muchia *CD*. Tetraedrul tetragonal (fig. 8, *b*) care se compune din patru triunghiuri isoscele egale, posedă axa de inversiune *LL* de ordinul patru. Într-adevăr, fața *ABC* poate fi suprapusă cu fața *ACD* prin

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

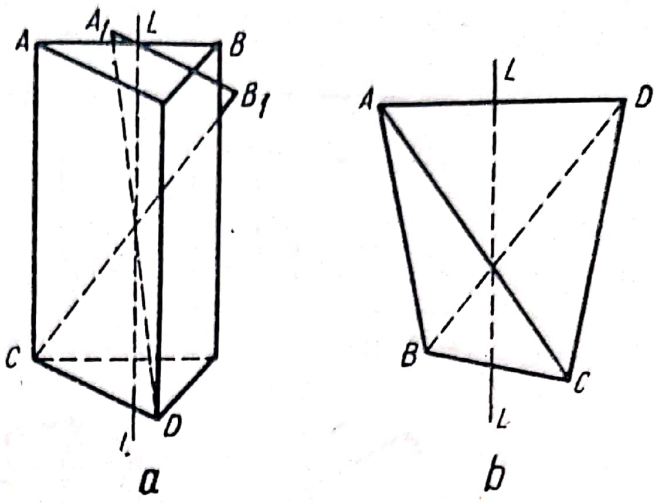


Fig. 8. Poliedere care posedă axe de inversiune :
a — prismă trigonală ; *b* — tetraedru tetragonal

rotirea ei în jurul axei *LL* cu 90° şi apoi prin reflectarea ei prin punctul central al corpului. La o rotaţie cu 360° poliedrul se autosuprapune de patru ori.

Clasele de simetrie. Sisteme cristalografice

În cristale, elementele de simetrie se pot întîlni atît individual, cît şi în combinaţia unora cu altele. Totalitatea elementelor de simetrie ale unui poliedru se numeşte *clasă de simetrie*. Pe baza unei serii de legi, în cristalografie [21, 22] se deduc, strict matematic 32 * de combinaţii posibile ale acestor elemente.

În prezent sînt cunoscute exemple de cristal pentru toate cele 32 clase de simetrie. Pentru uşurare, ele sînt grupate în şapte *sisteme cristalografice* sau *singonii :* triclinic, monoclinic, rombic, trigonal, tetragonal, hexagonal şi cubic.

În fig. 9 sînt prezentate exemple specifice pentru cristale de diferite singonii, iar în tabelul 1 se dă caracterizarea lor. În sistemul cubic, tetragonal şi rombic poliedrele cristaline sînt examinate în sistemul de coordonate rectangular tridimensional. În sistemul cubic toate cele trei axe *(x, y, z)* sînt egale, respectiv, feţele cristalelor le intersectează la distanţe egale de centru. În sistemul tetragonal numai două axe *(x* şi *y)* sînt egale, iar în sistemul rombic toate axele sînt diferite.

În sistemul monoclinic două axe *(x* şi *y)* sînt perpendiculare, iar cea de a treia axă formează un unghi ascuţit cu planul în care se află primele două. Sistemul triclinic se deosebeşte de cel monoclinic prin faptul că toate axele sînt aşezate oblic unele faţă de celelalte.

---

* Existenţa celor 32 de clase de simetrie a fost demonstrată pentru prima oară, pe cale matematică, de către academicianul rus A. V. Gadolin [22] în anul 1867.

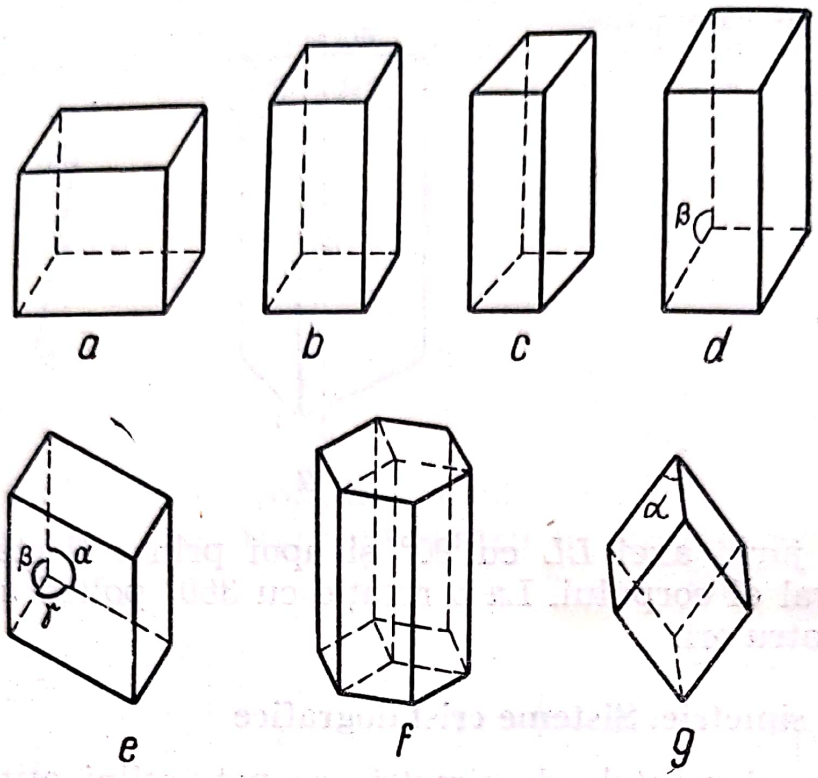


Fig. 9. Cristale de diferite singonii :
a — cubică; *b* — tetragonală; *c* — rombică; *d* — monoclinică; *e* — triclinică; *f* — hexagonală; *g* — trigonală.

Singoniei hexagonale îi corespunde un sistem de coordonate cu patru axe : axa verticală z este perpendiculară față de planul în care se află celelalte trei axe (x, y, u), egale între ele și așezate sub un unghi de 120°. În sistemul trigonal trei axe egale se întretaie sub unghiuri egale, dar deosebite de unghiul drept.

Tabelul 1

Sisteme cristalografice

Categoria	Singonia	Unghiurile între axe	Lungimea axelor
Inferioară	Triclinică	$x \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$x \neq y \neq z$
	Monoclinică	$\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$	$x \neq y \neq z$
	Rombică	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$x \neq y \neq z$
Medie	Trignonală	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$x = y = z$
	Tetragonală	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$x = y \neq z$
	Hexagonală	Axa z este perpendiculară pe axele x, y, u care sînt așezate unele față de altele sub un unghi de 60° (sau 120°)	$x = y = u \neq z$
Superioară	Cubică	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$x = y = z$

Scanned with OKEN Scanner

Toate clasele de simetrie se împart în trei categorii : inferioară, medie şi superioară. Categoria inferioară cuprinde clasele de simetrie care nu posedă axe de ordin superior (mai mult de ordinul trei) ; cea medie — cele cu o axă de oridn superior, cea superioră — cu cîteva axe de ordin superior.

După cum s-a mai arătat, fiecărei forme cristaline îi corespunde o reţea spaţială proprie, în nodurile căreia sînt amplasaţi ionii (atomii sau moleculele). Cristalograful francez A. Bravais a stabilit, pe cale geometrică, 14 categorii de reţele cristaline spaţiale (fig. 10) care se deosebesc între ele după simetrie şi după forma celulelor elementare.

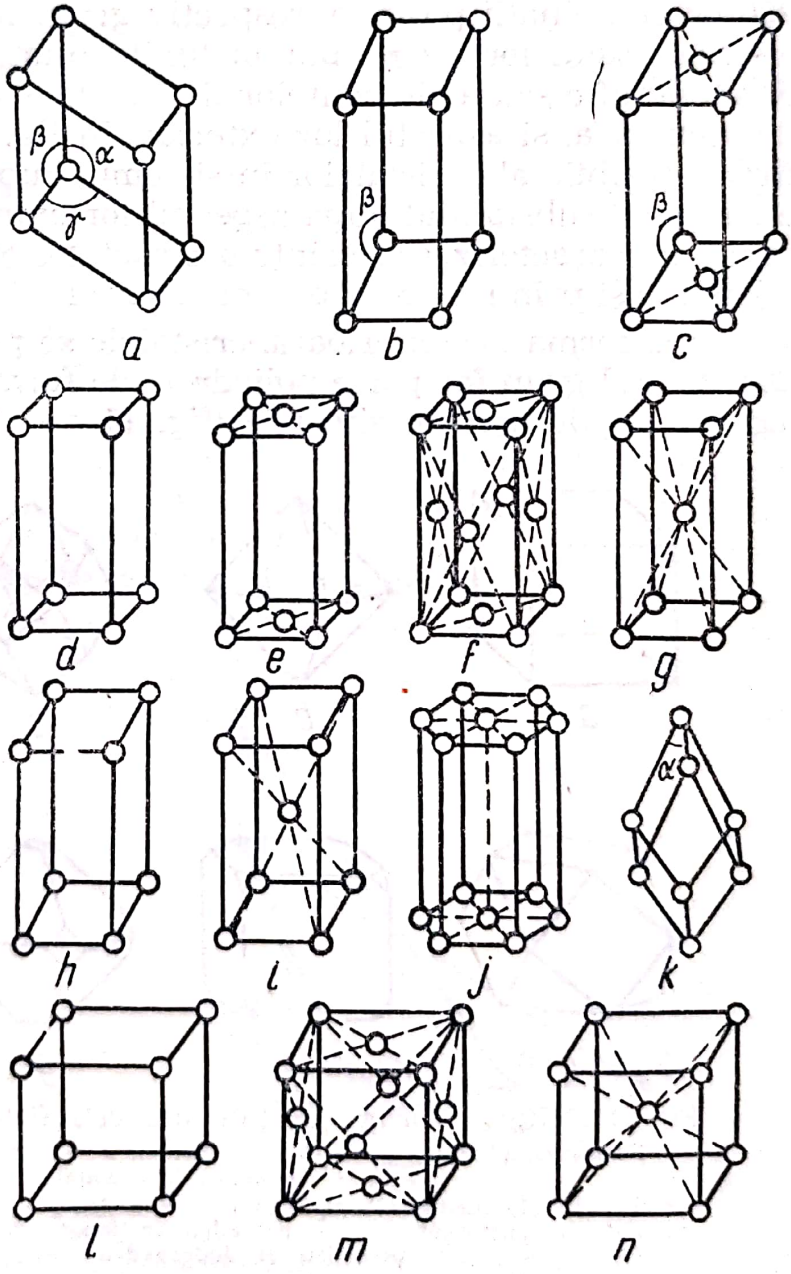


Fig. 10. Reţelele lui Bravais : *a* — triclinică; monoclinică; *b* — primitivă; *c* — cu baze centrate; rombice; *d* — primitivă; *e* — cu baze centrate ; *f* — cu feţe centrate; *g* — centrată intern; tetragonale; *h* — primitivă; *i* — centrată intern; *j* — hexagonală; *k* — trigonală; cubice; *l* — primitivă; *m* — cu feţe centrate; *n* — centrată intern.

Scanned with OKEN Scanner

Acestea din urmă au fost alese de Bravais astfel ca simetria lor să fie identică cu cea a întregii rețele, numărul unghiurilor drepte să fie maxim, iar volumul celulei minim.

Cele 14 rețele ale lui Bravais se clasifică în șapte grupe, corespunzătoare celor șapte sisteme cristalografice și se împart în patru tipuri : a) primitiv — avînd noduri numai în vîrfurile celulei ; b) cu baze centrate — la vîrfuri și în centrele a două fețe opuse ; c) centrat intern — în vîrfuri și în centrul celulei ; d) cu fețe centrate — în vîrfuri și în centrele fiecărei fețe.

E. S. Fedorov a arătat că cele 14 rețele elementare se pot suprapune în poliedrele cristaline (prin întrepătrundere reciprocă), formînd 230 de combinații posibile, respectiv grupe spațiale. De aceea, la descrierea cristalelor nu ne putem limita numai la indicarea sistemului cristalografic sau a elementelor de simetrie, ci trebuie avut în vedere, de asemenea, și aspectul lor exterior. În fig. 11 sînt prezentate cîteva forme posibile ale cristalelor în sistemul cubic care se deosebesc între ele în mod substanțial după aspectul lor exterior. Deci, diferitele substanțe se caracterizează printr-o structură bine determinată a rețelei cristaline și prin mărimea parametrilor ei.

După forma lor exterioară, cristalele se pot împărți în două grupe. Din primul grup fac parte poliedrele de formă simplă care se compun din fețe egale așezate simetric (fig. 11 *a*—*d*). Din al doilea grup fac

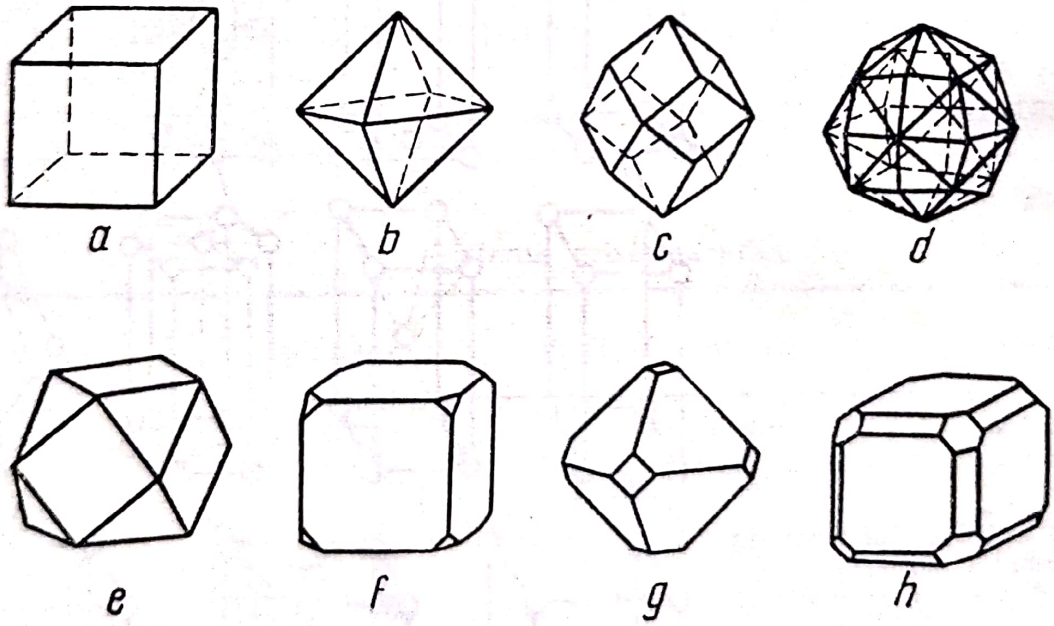


Fig. 11. Cîteva forme posibile ale cristalelor în sistemul cubic :
Forme simple : *a* — cub; *b* — octaedru; *c* — dodecaedru romboidal; *d* — octaedru hexagonal.
Combinații ale formelor simple cub și octaedru : *e* — octaedru cubic; *f* — cub cu vîrfurile secționate ; *g* — octaedru secționat ; *h* — combinația dintre cub, octaedru și dodecaedru romboidal.

Scanned with OKEN Scanner

parte cristalele care posedă fețe diferite ca mărime și configurație și care reprezintă combinații ale diferitelor forme simple (fig. 11 *e—h*, fig. 2, *d—i*).

Tipul sistemului cristalografic este determinat într-o oarecare măsură de complexitatea structurii substanței. Cu cît compoziția substanței este mai simplă, cu atît, de regulă, crește și gradul de simetrie a cristalelor. Astfel, cele mai simple sînt elementele chimice care în majoritatea cazurilor cristalizează în singonii cubice sau hexagonale. În aceste sisteme cristalizează, de asemenea și substanțele anorganice simple. De exemplu, cristalele de NaCl, KCl, KBr, KI, NaF fac parte din singonia cubică. Pe măsura creșterii complexității compoziției chimice se întîlnesc din ce în ce mai rar exemple de cristale cu un înalt grad de simetrie, sistemul rombic și cel monoclinic devenind predominante.

Simboluri cristalografice

Pentru a descrie dispunerea reciprocă a fețelor în spațiu se folosesc simboluri cristalografice care stabilesc poziția oricărei fețe a cristalului în raport cu axele de coordonate alese și cu una din fețele cristalului considerată drept față fundamentală.

Să adoptăm drept axe de coordonate trei muchii neparalele ale cristalului *OX*, *OY* și *OZ* avînd punctul *O* comun (fig. 12). Din tot complexul de fețe dezvoltate în cristal, alegem trei ($A_1\ B_1\ C_1$; $A_1\ B_2\ C_3$; $A_2\ B_3\ C_2$) care intersectează toate axele de coordonate. Segmenții obținuți în acest fel pe axe se numesc parametrii acestor fețe. Dacă

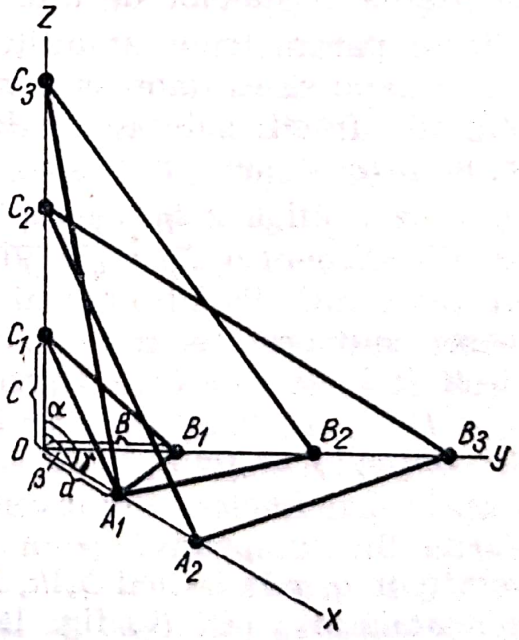


Fig. 12. Explicarea grafică a legii numerelor întregi.

Scanned with OKEN Scanner

parametrii uneia dintre fețe ($A_1\ B_1\ C_1$) considerată față fundamentală se ia drept unitate de măsură pentru fiecare axă, atunci parametrii celorlalte fețe ale cristalului pot fi exprimați prin numere raționale. Astfel de exemplu, pentru fețele $A_1\ B_1\ C_1$ și $A_2\ B_3\ C_2$ se poate scrie relația :

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_3}{OB_1} : \frac{OC_2}{OC_1} = p : q : r \qquad (1)$$

în care p, q și r sînt numere întregi și de regulă mici.

În aceasta constă esența uneia dintre legile de bază ale cristalografiei — a legii numerelor întregi — care în deplină conformitate cu teoria rețelei spațiale permite să se deducă teoretic relațiile pentru toate fețele posibile ale unui cristal dat.

Segmenții determinați de fața fundamentală pe axele X, Y și Z se numesc *unități axiale* și se notează corespunzător prin a, b și c.

În cristalografie se adoptă următoarele direcții ale axelor de coordonate : X — spre observator, Y — de la stînga la dreapta, Z — vertical în sus. Aceste sensuri de la punctul O se consideră pozitive.

Unghiurile $\alpha = \sphericalangle YOZ$, $\beta = \sphericalangle XOZ$, $\gamma = \sphericalangle XOY$ se numesc *unghiuri de coordinație*.

Alegerea axelor de coordonate și a feței fundamentale se numește orientarea cristalului. Pentru cristalele din singonia cubică ea poate fi descrisă pe scurt în felul următor :

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ\ ;\ a = b = c.$$

Orientarea cristalelor de alte singonii rezultă clar din tabelul 1.

În locul parametrilor amintiți mai înainte, p, q, r [ecuația (1)], este mai comod să se folosească valorile lor inverse $1/p$, $1/q$, $1/r$, cînd se obțin trei fracții subunitare. Raporturile acestora se pot exprima totdeauna prin numere întregi :

$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = qr : pr : pq.$$

Aceste numere se numesc indicii fețelor și se notează cu literele h, k, l ; așezate între paranteze simple ele reprezintă simbolul feței *(hkl)*. Pentru a arăta că se referă la toate fețele unei forme simple, simbolul se pune între acolade $\{ hkl \}$.

Deci, indicii fețelor sînt invers proporționali cu segmenții determinați de fața respectivă pe axele de coordonate. Trecerea de la parametrii p, q, r la indicii h, k, l se face simplu. Astfel, pentru fața fundamentală $A_1\ B_1\ C_1$ (v. fig. 12) atît parametrii cît și indicii sînt

Scanned with OKEN Scanner

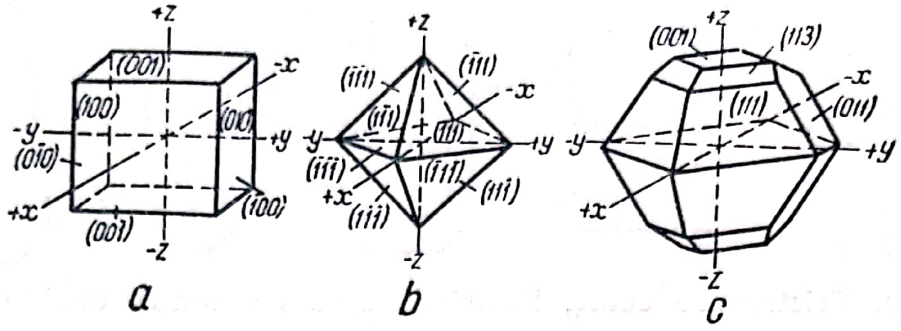


Fig. 13. Simbolurile feţelor cubului *(a)*, octaedrului *(b)* şi a unui poliedru de singonie rombică (*c*).

egali cu unitatea, de aceea simbolul ei este (111). Pentru faţa $A_1 B_2 C_3$ parametrii sînt egali cu 1, 2 şi 3, iar valoarea lor inversă $\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 6 : 3 : 2$ ceea ce corespunde simbolului feţei (632).

Pentru feţele cristalului care sînt paralele cu o axă de coordonate sau cu două axe, indicii corespunzători acestor axe sînt totdeauna egali cu zero, deoarece $\frac{a}{\infty} = 0$. Dacă doi indici ai simbolului sînt egali cu zero, al treilea totdeauna este egal cu 1.

Ca exemple sînt prezentate în fig. 13 trei cristale, indicîndu-se simbolurile feţelor. Astfel, cele şase feţe ale cubului au simbolurile (100), (010), (001), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0), 00$\bar{1}$). În loc să se enumere toate aceste simboluri, se poate indica drept simbol pentru cub {100}. În mod asemănător, simbolul feţelor pentru octaedru este {111}.

Forma cristalelor

Poliedrele cristaline au fost examinate mai înainte pentru cazul unei dezvoltări ideale a cristalului. Cristalele reale, în special în cazul cristalizării în masă, rar primesc o asemenea formă. De regulă, în funcţie de viteza de cristalizare, de intensitatea agitării soluţiei, de poziţia cristalelor în creştere şi de alte cauze feţe identice din punct de vedere structural se pot dezvolta în mod diferit. Din acest motiv, cristalele uneia şi aceleiaşi substanţe adesea se deosebesc între ele nu numai după mărimea lor, ci şi după aspectul lor exterior, respectiv după aşa-zisul habitus. Totuşi, cu toate deosebirile în ceea ce priveşte aspectul lor exterior, unghiurile dintre feţele corespunzătoare rămîn constante în toate cristalele substanţei respective. Această proprietate a cristalelor, de o deosebită importanţă, legată de structura lor interioară, poartă denumirea de *legea constanţei unghiurilor*. Această lege este ilustrată în fig. 14, în care sînt prezentate cîteva

Scanned with OKEN Scanner

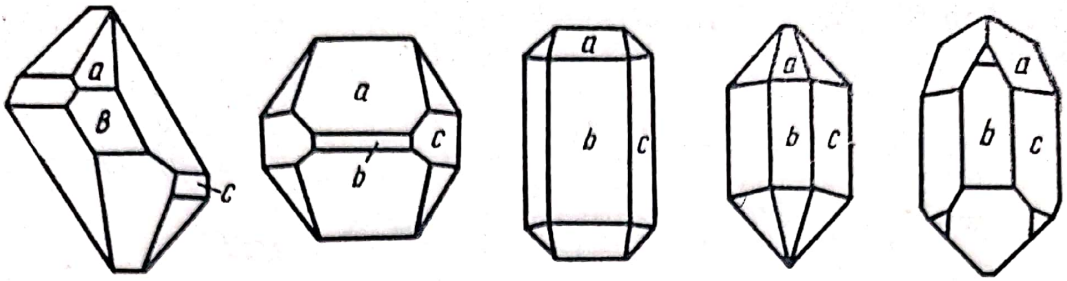


Fig. 14. Cristale de cuarţ, ilustrînd legea constanţei unghiurilor.

cristale de cuarţ crescute în condiţii diferite şi care se deosebesc între ele, sub aspectul lor exterior, în mod substanţial. Feţele identice ale cristalelor sînt notate, în mod corespunzător, cu literele *a*, *b* şi *c*. Unghiurile dintre aceste feţe sînt constante pentru toate cristalele de cuarţ şi au următoarele valori :

$$\measuredangle ab = 141°47' ; \quad \measuredangle ac = 113°08' ; \quad \measuredangle bc = 120°00'.$$

După cum s-a mai arătat, forma şi dimensiunea cristalelor formate depind de mai mulţi factori : de prezenţa curenţilor de concentraţie şi de viteza de agitare a soluţiei, de gradul ei de suprasaturare, de temperatura de cristalizare, de prezenţa impurităţilor în soluţie etc. Influenţa acestor factori se va examina amănunţit în capitolul II. Aici se aminteşte doar că suprasaturarea soluţiei are o influenţă mare asupra aspectului exterior al cristalelor. Astfel, din soluţii vîscoase şi puternic suprasaturate se formează dendrite, respectiv cristale de formă arborescentă care după aspectul lor seamănă puţin cu monocristalele. Amintim de asemenea, că viteza relativă de creştere a diferitelor feţe ale cristalului, deci şi aspectul lui exterior, depind şi de compoziţia chimică a dizolvantului. Astfel, naftalina cristalizează din ciclohexan sub formă de ace, iar din metanol sub formă de plăcuţe subţiri.

Condiţiile reale de creştere au influenţă nu numai asupra formei exterioare a cristalului, ci şi asupra structurii feţelor înseşi, care rar reprezintă planuri ideale. De obicei ele sînt acoperite cu rizuri sau cu trepte de creştere. Adînciturile şi proeminenţele de formă neregulată şi de dimensiuni mici, cauzate de imperfecţiunea cristalului, se numesc *vicinaloide*. În cazul în care neregularităţile pe faţă ocupă porţiuni mai mari şi sînt orientate într-un fel bine determinat, ele se numesc *vicinale*. Amănunte în această problemă se dau în literatura de specialitate [23, 24].

Pînă acum s-a vorbit despre cristale individuale. În aparatele industriale însă, cu ocazia cristalizării în masă, se formează de regulă, concreşteri sau agregate cristaline. Astfel de creşteri pot fi împăr-

Scanned with OKEN Scanner

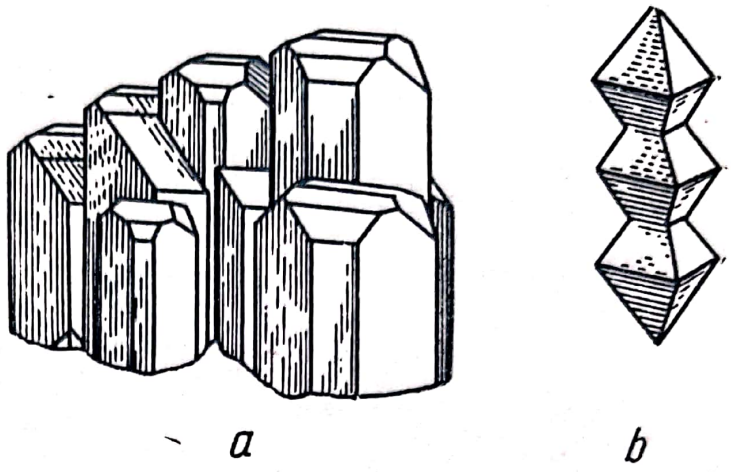


Fig. 15. Agregate paralele ale cristalelor rombice de barit $BaSO_4$ *(a)* și ale cristalelor octaedrice de alaun $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ *(b)*.

țite, în mod convențional, în trei grupe : regulate, aproximativ regulate și neregulate (sau întîmplătoare).

La creșterea regulată a cristalelor se formează concreșteri paralele sau macle duble. În primul caz, agregarea cristalelor individuale are loc paralel unele cu altele (fig. 15). O maclă dublă în schimb reprezintă aderarea a două cristale, dintre care unul reprezintă imaginea în oglindă a celuilalt. Acestea pot fi macle de alipire sau *juxtapunere* (fig. 16, *a*) sau macle de întrepătrundere sau *penetrație* (fig. 16, *b*). În cazul agregării a trei, patru, ș.a.m.d. cristalele, se pot forma, în mod corespunzător, macle triple, cuadruple etc.

Într-o serie de cazuri poate avea loc concreșterea regulată a cristalelor de diferite substanțe. Acest fenomen, denumit *epitaxie*, poate fi întîlnit în mod curent în mineralogie. Se cunosc cazurile de agregare regulată a cristalelor de azotat de sodiu $NaNO_3$ cu calcarul $CaCO_3$, aderarea orientată a cristalelor de uree $CO(NH_3)_2$, la cristalele octaedrice ale clorurii de sodiu NaCl etc.

Maclele se formează, de regulă, la cristalizarea din soluții neagitate sau slab agitate. Probabilitatea formării lor crește cu creșterea gradului de suprasaturare a soluției ; uneori aceasta este legată de prezența impurităților în soluție. În acest caz maclele se pot obține chiar

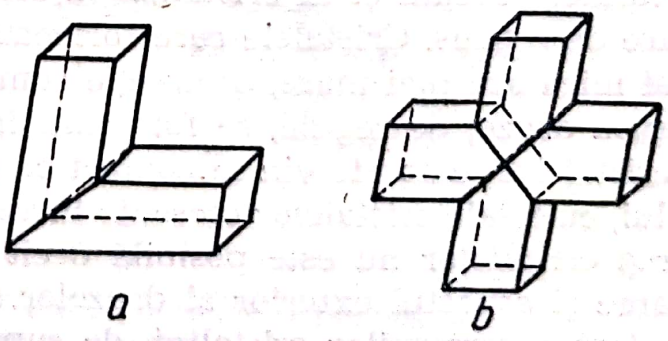


Fig. 16. Macle duble de juxtapunere *(a)* și de întrepătrundere *(b)* ale cristalelor de $NaNO_3$.

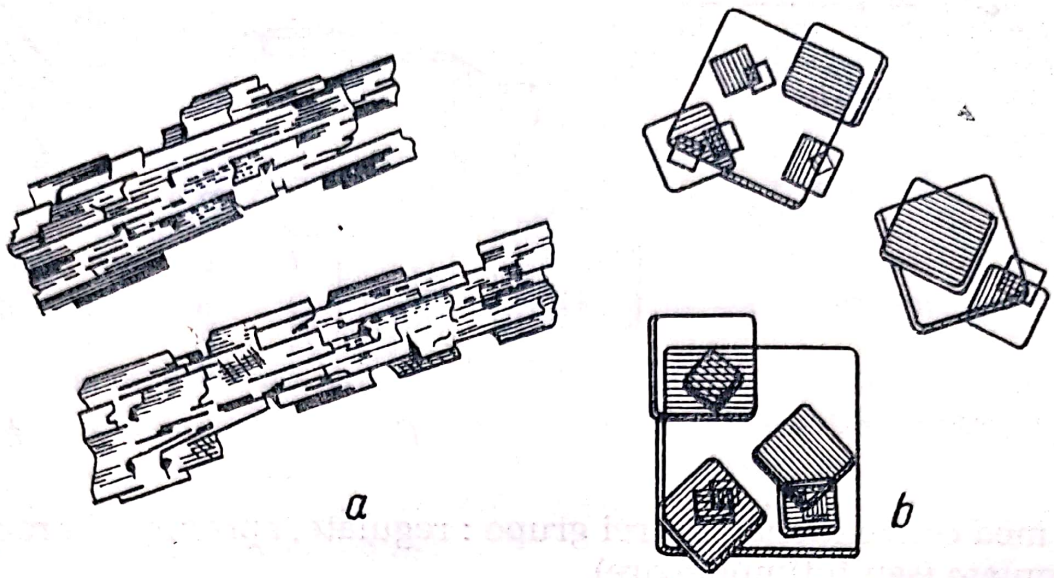


Fig. 17. Agregate reprezentînd concreşteri de cristale aproximativ regulate :
a — KNO_3 ; *b* — $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

în condiţiile unei agitări intense a soluţiei. Acest fenomen se observă la cristalizarea sulfatului de amoniu, a zahărului etc.

Din concreşteri aproximativ regulate fac parte agregatele care prezintă o oarecare regularitate în aşezarea particulelor individuale din care se compune cristalul. În fig. 17 sînt prezentate asemenea agregate ale azotatului de potasiu şi ale ferocianatului de potasiu, obţinute la cristalizarea din soluţii slab agitate. Cristalele care formează agregatul sînt orientate, unele faţă de altele, în aceeaşi direcţie a creşterii : cele prizmatice de KNO_3 (sistemul rombic) sînt paralele în direcţie longitudinală, iar plăcuţele de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (sistemul monoclinic) sînt aşezate în planuri paralele.

Din acelaşi tip de concreşteri aproximativ regulate fac parte şi druzele (geode), a căror formare se observă adesea printre cristale naturale, precum şi la cristalizarea foarte lentă din soluţii aflate în stare de repaus. Cristalele care formează druza posedă, într-o măsură mai mică sau mai mare, o direcţie comună de creştere (fig. 18). Asemenea druze, de regulă, se formează în condiţiile creşterii stînjenite a cristalelor, cînd ele vin în contact cu fundul sau cu pereţii aparatului, cu feţele cristalelor crescute în vecinătate etc. În acest caz creşterea cristalelor nu este posibilă decît într-o anumită direcţie. Formarea şi aspectul exterior al druzelor sînt condiţionate, în principal, de forma germenilor cristalini, de suprafaţa pe care ele cresc şi de

Scanned with OKEN Scanner

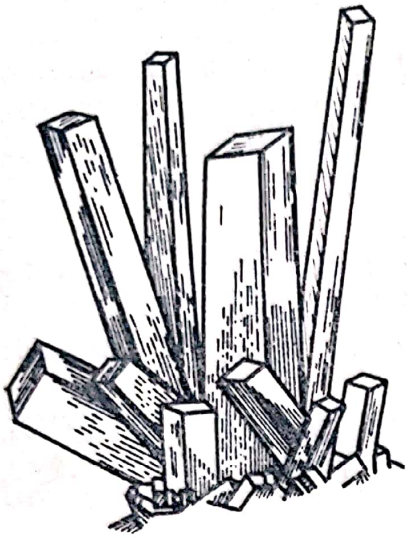


Fig. 18. Druza cristalelor de azotat de sodiu.

Fig. 19. Schema de formare a duzelor.

interacțiunea lor cu cristalele care cresc alături de ele [25]. În fig. 19 este arătată schema de formare a „siluetei" unei druze.

De obicei, cu ocazia cristalizării în masă, produsul se compune din agregate care reprezintă concreșteri neregulate (întîmplătoare) ale cristalelor de orientare diferită (fig. 20). Formarea acestor agregate este favorizată de un mare grad de suprasaturare a soluției, de slaba ei agitare și de prezența impurităților.

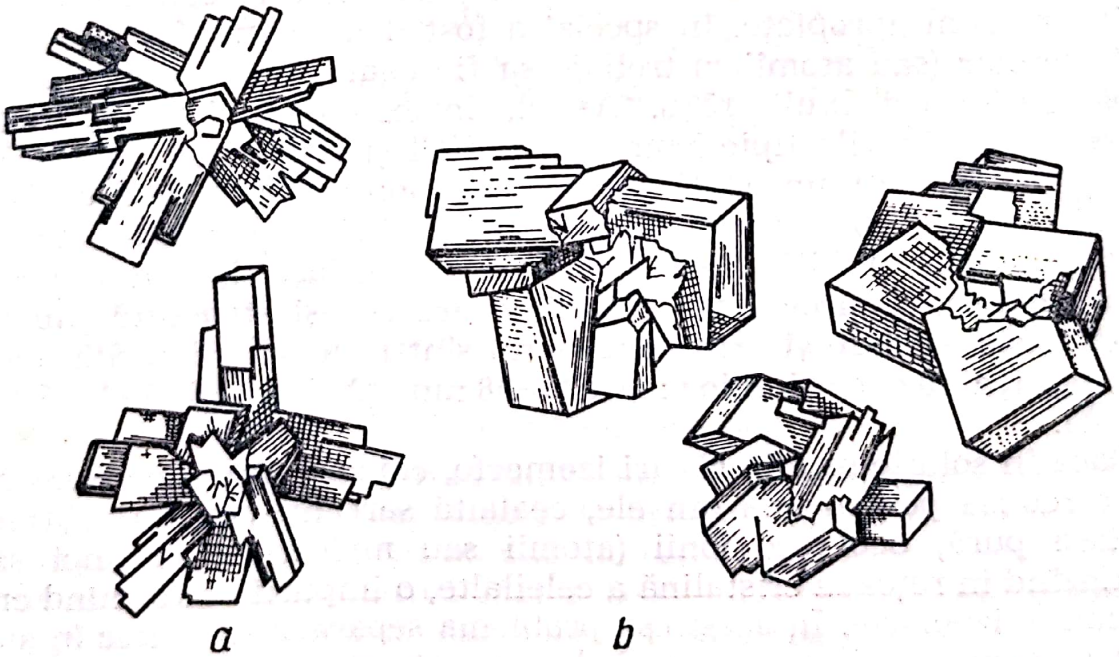


Fig. 20. Agregate de cristale crescute neregulat:
a — $K_2Cr_2O_7$; *b* — $NaNO_3$.

Scanned with OKEN Scanner

2. IZOMORFISMUL

Cunoaştem o serie de substanţe, în majoritatea cazurilor de acelaşi tip din punct de vedere chimic, care au reţele similare şi la cristalizarea din soluţii se separă împreună, formînd cristale mixte de compoziţie variabilă. Aceste substanţe se numesc *izomorfe,* iar fenomenul însuşi *izoformism.*

În modul cel mai perfect, izomorfismul apare în cristalele de singonie cubică. Exemple tipice sînt cristalele de KCl şi KBr sau alaunii avînd formula generală $M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, în care M^+ poate fi substituit cu K sau NH_4, iar M^{3+} cu Al, Cr sau Fe.

Drept exemple de săruri izomorfe pot servi sărurile : KH_2PO_4, KH_2AsO_4 şi $NH_4H_2PO_4$; o serie de sulfaţi : $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ şi altele.

Măsurătorile exacte arată că cristalele substanţelor izomorfe nu sînt totdeauna strict de aceeaşi formă, ci sînt doar relativ apropiate. Astfel carbonaţii metalelor bivalente cristalizează în singonia trigonală sub formă de romboedre, iar unghiul caracteristic al romboedrului (fig. 9, *g*) variază puţin de la o substanţă la alta din acest grup :

Substanţa	$ZnCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CdCO_3$	$CaCO_3$
$\measuredangle\alpha$	103°28′	103°21′	103°04′	102°50′	102°30′	101°55′

Nu toate substanţele care au aceeaşi formă cristalografică şi sînt asemănătoare din punct de vedere chimic, pot forma cristale mixte izomorfe. Pentru aceasta este necesar ca parametrii reţelelor cristaline să aibe mărimi apropiate. În special a fost demonstrat faptul [26] că razele ionilor (sau atomilor) trebuie să fie egale sau deosebirea între ele să fie de cel mult 15%. Astfel, în exemplul dat mai înainte cu privire la sărurile tipic izomorfe de KCl şi KBr, raza ionului Cl^- este egală cu 181 nm (1,81 Å), iar raza ionului Br^- este egală cu 196 nm (1,96 Å), diferenţa dintre ele constituind numai 8,3%. În acelaşi timp, NaCl şi LiCl fiind substanţe de acelaşi tip din punct de vedere chimic, a căror reţea cristalină are aceeşi structură, nu formează cristale mixte şi prin urmare nu sînt izomorfe, datorită deosebirii mari a razelor ionilor : $Na^+ = 98$ nm (0,98 Å) şi $Li^+ = 78$ nm (0,78 Å).

Dacă în soluţie se află săruri izomorfe, chiar şi într-o concentraţie foarte redusă pentru una din ele, cealaltă sare nu poate fi obţinută în stare pură, deoarece ionii (atomii sau moleculele) primei sări, pătrunzînd în reţeaua cristalină a celeilalte, o impurifică formînd cristale mixte izomorfe. În acest caz problema separării sărurilor în stare pură se complică foarte mult şi de aceea fenomenele de izomorfism trebuie studiate în mod special.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă substanţele formează cristale mixte izomorfe de orice compoziţie, atunci se poate vorbi despre un izomorfism perfect sau sincristalizare. Dacă însă ele prezintă asemenea cristale într-un domeniu de compoziţie limitat, atunci se vorbeşte despre un izomorfism imperfect. Adesea este greu să se delimiteze aceste două noţiuni. De exemplu, la temperaturi înalte NaCl şi KCl formează o serie neîntreruptă de cristale mixte izomorfe şi astfel pot fi considerate drept substanţe cu izomorfism perfect. În schimb, la temperatura camerei aceste săruri nu pot forma deloc cristale mixte, izomorfe.

În procesul de formare a cristalelor mixte izomorfe se întîlneşte, de asemenea, fenomenul de *izodimorfism* (numit uneori izomorfism forţat) care constă în faptul că cristalele mixte, izomorfe, se formează din substanţe deosebite sub aspectul simetriei reţelelor cristaline şi a compoziţiei chimice.

Fenomenul de izodimorfism se poate ilustra cu exemplul sulfaţilor metalelor bivalente. În stare anhidră, toate aceste săruri au aceleaşi formule chimice şi raze apropiate ale ionilor, dar se pot cristaliza cu un număr diferit de molecule de apă, formînd tipuri diferite de reţele cristaline. Astfel, sulfatul de fier $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, în intervalul de la —10,8 pînă la +56,6 °C cristalizează în sistemul monoclinic. În acelaşi sistem cristalizează şi sulfatul de mangan $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, însă numai pînă la +8,8 °C ; la temperaturi mai ridicate se separă cristalohidratul cu cinci molecule de apă $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ aparţinînd sistemului triclinic. La 0 °C ambele săruri sînt izomorfe şi formează o serie neîntreruptă de cristale mixte, iar la 20 °C aceste săruri manifestă proprietăţi de izodimorfism, respectiv dacă în soluţie componentul principal este sulfatul de fier, atunci la cristalizare se separă cristale mixte izomorfe $FeSO_4 \cdot 7H_2O + (MnSO_4 \cdot 7H_2O)$ aparţinînd sistemului monoclinic ; dacă însă în soluţie, în principal se află sulfat de mangan, atunci se formează cristale mixte izomorfe $MnSO_4 \cdot 5H_2O + (FeSO_4 \cdot 5H_2O)$ aparţinînd sistemului triclinic.

Drept exemple de săruri izodimorfe pot servi sulfatul de cupru $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (sistemul triclinic şi sulfatul de fier $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (sistemul monoclinic), precum şi clorurile de bariu $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (sistemul monoclinic) şi de plumb $PbCl_2$ (sistemul rombic).

Astfel, izodimorfismul reprezintă un fel de adaptare a structurii impurităţii la structura substanţei de bază cu ocazia formării cristalelor mixte, dacă structurile stabile ale celor două săruri sînt diferite, dar fiecare din aceste săruri mai posedă încă o structură, instabilă la temperatura respectivă, dar similară cu structura stabilă a celei de a doua sări. În izodimorfism, în procesul de formare a cristalelor mixte, se observă de obicei o miscibilitate parţială a componenţilor.

Scanned with OKEN Scanner

Lucrînd cu soluții diluate, la o concentrație a impurităților microcomponentului de 10^{-12}—10^{-13} M, V. G. Hlopin [27, 28] a stabilit legea de bază a echilibrului de repartiție a substanțelor perfect izomorfe, conform căreia concentrația microcomponentului în faza solidă C_s este proporțională cu concentrația sa în soluția mamă C_m, adică :

$$C_s = D_{ech} C_m \quad \text{sau} \quad \frac{C_s}{C_m} = D_{ech}$$

în care D_{ech} este un coeficient de proporționalitate, numit *coeficientul echilibrului de repartiție.*

Dacă $D_{ech} < 1$, la cristalizare are loc purificarea sării de impurități ; dacă $D_{ech} > 1$, sarea se îmbogățește în impurități. În cazul în care $D_{ech} = 1$, în procesul de cristalizare nu se observă nici purificarea, nici impurificarea substanței.

V. G. Hlopin explică atingerea stării de echilibru real între faza cristalină și soluție prin recristalizarea multiplă a fazei solide. El consideră că în soluțiile suprasaturate se găsește o mare cantitate de germeni submicroscopici care încă în acest stadiu reușesc să recristalizeze de mai multe ori și astfel devin omogeni sub aspectul repartizării impurităților în ei. Pe calea agregării submicrogermenilor separați și uniformi se formează cristalele omogene. Acest aspect se observă la cristalizarea din soluții puternic suprasaturate și energic agitate.

Totuși, repartizarea impurităților în cristale poate fi și neomogenă. De exemplu, la cristalizarea lentă din soluții slab suprasaturate nu se stabilește un echilibru perfect între cristal și soluție, întrucît impuritățile, în fiecare moment, se vor repartiza corespunzător echilibrului numai între stratul superficial al cristalului și soluția mamă, în care conținutul de impurități variază continuu, datorită reținerii lor de către substanța care cristalizează. Repartizarea microcomponentului între faza solidă și soluție are loc în acest caz conform legii lui Doerner-Hoskins [29], care, în formă diferențială se prezintă astfel:

$$\frac{db}{da} = \lambda_{ech} \frac{b}{a}$$

în care : a și b sînt cantitățile (concentrațiile) în soluție, a substanței de bază, respectiv a microcomponentului ;

da și db — cantitățile substanței de bază, respectiv a microcomponentului, care a trecut în stratul elementar de cristal ;

λ_{ech} — coeficientului de repartiție superficială a impurităților la echilibru.

Dacă între stratul superficial al fazei solide și soluție sau între cristalele separate și faza lichidă nu se stabilește echilibrul, atunci se vorbește despre coeficientul real de repartiție superficială λ și coeficientul real de repartiție D, a cărui mărime determină concentrația medie a impurităților în cristale.

Ulterior s-a stabilit că legea de repartiție a lui Hlopin poate fi aplicată la concentrații ale microcomponentului considerabil mai ridicate (pînă la 1—2% molare) [30], precum și pentru impurități izodimorfe [31]. S-a arătat [32—34] că pentru multe substanțe (în special pentru săruri de cristalohidrați) mărimea D_{ech} rămîne constantă la trecerea de la microconcentrații la domenii destul de largi de macroconcentrații ale componenților izomorfi sau izodimorfi.

În funcție de mărimea sarcinii electrice a ionilor care se substituie reciproc, se deosebesc izomorfismul izovalent și heterovalent.

La izomorfismul izovalent (denumit uneori izomorfism de gradul I) are loc substituirea ionilor cu sarcini egale. Din această categorie fac parte exemplele prezentate anterior (KCl și KBr, KH_2PO_4 și $NH_4H_2PO_4$ și altele, v. p. 28).

La izomorfismul heterovalent (izomorfism de gradul II) ionii care se înlocuiesc reciproc posedă sarcini diferite, de aceea este necesară o substituire suplimentară în cristal a unei perechi de ioni, pentru compensarea sarcinilor și stabilirea unui echilibru electrostatic în rețeaua cristalină. În acest caz deosebirea în ceea ce privește mărimea razelor ionilor poate fi ceva mai mare decît la izomorfismul izovalent. Exemple caracteristice pentru izomorfismul heterovalent îl constituie sărurile $CaCO_3$ și $NaNO_3$, $BaSO_4$ și $KMnO_4$, $FeCO_3$ și $ScBO_3$ și altele. În ultimul sistem, de exemplu, ionii bivalenți de fier se înlocuiesc cu ionii trivalenți de scandiu, iar ionii tetravalenți de carbon cu ionii trivalenți de bor.

În exemplele prezentate, suma valenței ionilor care se substituie este egală. Totuși, nici această condiție nu este obligatorie pentru obținerea cristalelor mixte izomorfe, care se pot forma și în cazurile în care suma valenței ionilor care se înlocuiesc diferă, dar dimensiunile lor sînt apropiate (izomorfism de gradul III), de exemplu $BaSO_4$ și KBF_4, $CaTiO_3$ și $KMgF_3$ și altele.

În sfîrșit, se cunosc substanțe care s-ar părea că n-au nimic comun și totuși formează cristale mixte izomorfe. Așa sînt, de exemplu, NH_4Cl și clorurile metalelor bi- și trivalente ($FeCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, $CaCl_2$). Cristalele mixte care se separă în asemenea cazuri se numesc cristale mixte anormale. Formarea lor este legată de „izomorfismul bidimensional“ care constă în aceea că rețelele cristaline ale celor două substanțe sînt apropiate sub aspectul structurii și a mărimii parametrilor numai în anumite direcții determinate. În consecință, impu-

Scanned with OKEN Scanner

rităţile se depun în mod preferenţial (sau chiar în exclusivitate) pe anumite feţe ale cristalelor, concentrîndu-se în piramidele de creştere corespunzătoare.

Caracterizarea scurtă, expusă mai înainte a categoriilor mai importante ale izomorfismului nu epuizează problema. Astfel, pe lîngă cristale mixte, care se mai numesc soluţii solide de substituţie sau *soluţii solide de gradul I* (în reţeaua cristalină ionul sau atomul unui component este înlocuit cu un alt ion sau atom), se cunosc soluţii solide de incluziune sau *soluţii solide de gradul II* (atomii unui component se aşază între atomii celuilalt), soluţii solide combinate de înlocuire şi de incluziune, soluţii solide cu reţele lacunare (în structura lor există locuri neocupate — goluri — datorită cărora aceste structuri se numesc defecte). Informaţii mai amănunţite se pot găsi în manuale de cristalochimie [21, 26]. Teoria privind izomorfismul nu se poate considera pînă în prezent definitiv elaborată şi din cauză că nu există încă teorii cantitative cu privire la structura reţelei cristalelor mixte izomorfe.

În încheiere trebuie să arătăm că se deosebesc sărurile izomorfe de sărurile duble ale căror moleculă constă din două sau mai multe molecule de săruri diferite, ca de exemplu glazerit $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ sau carnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Spre deosebire de cristalele mixte izomorfe, în sarea dublă proporţiile cantitative ale ambelor substanţe sînt multiplii ale celor moleculare şi strict constante. La cristalizarea acestor săruri se formează cristale de compoziţie constantă.

3. POLIMORFISMUL

Fenomenul de polimorfism constă în faptul că, în funcţie de condiţiile termodinamice (temperatură, presiune şi altele), aceeaşi substanţă poate forma cristale diferite sub aspectul simetriei şi al formei. Aceste forme, denumite variaţii sau modificaţii polimorfe, convenţional se notează cu α, β, γ ş.a.m.d. Notaţia α, de regulă, se referă la modificaţia stabilă la cea mai joasă temperatură.

În diagrama echilibrului de faze, fiecare modificaţie polimorfă are domeniul său de existenţă ; trecerea unei modificaţii în alta este legată de schimbarea în salturi a proprietăţilor (densităţii, durităţii, conductivităţii electrice etc.) şi este însoţită de un efect termic.

Fenomenul de polimorfism se explică prin posibilitatea de deformaţie şi de variaţie a mărimii sferelor ionice (atomice) în urma schim-

Scanned with OKEN Scanner

bării parametrilor termodinamici. În funcție de gradul de deformație, sferele ionice (sau atomice) se pot grupa în mod diferit, formînd structuri cristaline diferite.

Fenomenul de polimorfism este foarte răspîndit în natură și se observă atît la elemente, cît și la substanțe compuse.

Polimorfismul elementelor se numește *alotropie*. Drept exemplu tipic pot servi modificațiile sulfului (sulful α rombic, sulful β monoclinic și altele), cele două forme cristaline ale carbonului (grafitul și diamantul), cele trei modificații ale fosforului (galben, roșu și negru), cele două modificații ale staniului (alb și cenușiu) și altele.

Polimorfismul compușilor chimici se poate observa în cazul carbonatului de calciu $CaCO_3$, care cristalizează în singoniile trigonală și rombică, în cazul iodurii mercurice HgI_2 care la temperatura camerei cristalizează sub forma unor cristale galbene rombice, iar cu ridicarea temperaturii trece în modificația roșie tetragonală etc.

La cristalizarea sărurilor din soluții, separarea cristalelor de diferite modificații polimorfe este legată în principal de schimbarea condițiilor de temperatură sau de compoziția dizolvantului.

În tehnologia chimică, într-o serie de cazuri trebuie ținut seama de fenomenul de polimorfism în scopul obținerii unor cristale de o anumită structură și, prin urmare, cu anumite proprietăți fizico-chimice. Astfel, azotatul de amoniu NH_4NO_3 are cinci modificații polimorfe; la temperaturi peste 125,2 °C cristalizează în sistemul tetragonal (I); în intervalul de la 125,2 la 84,2 °C este stabilă modificația trigonală (II); în intervalul de la 84,2 la 32,3 °C modificația β rombică (III); în intervalul de la 32,3 la — 18°C α rombică (IV), iar sub — 18°C cea tetragonală (V). Cu schimbarea temperaturii, cristalele de NH_4NO_3 pot trece dintr-o modificație în alta cu schimbare de volum. Astfel, la trecerea de la modificația (II) la (III) și de la (IV) la (V) volumul produsului cristalin crește în mod substanțial [35], îngreunînd prelucrarea și depozitarea lui (la creșterea volumului cristalele distrug nu numai sacii de hîrtie, dar și tamburii metalici). Uscarea cristalelor de asemenea trebuie să fie efectuată într-un anumit interval de temperatură, pentru a evita autodispersarea lor la atingerea temperaturii de trecere.

Spre deosebire de polimorfism, fenomenul de *enantiomorfism* reprezintă capacitatea unor cristale de a exista în modificații de dreapta și de stînga. Proprietatea caracteristică acestor modificații este suprapunerea lor conform principiului reflexiei în oglindă. Pentru ilustrare, în fig. 21 sînt prezentate formele enantiomorfe ale $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Scanned with OKEN Scanner

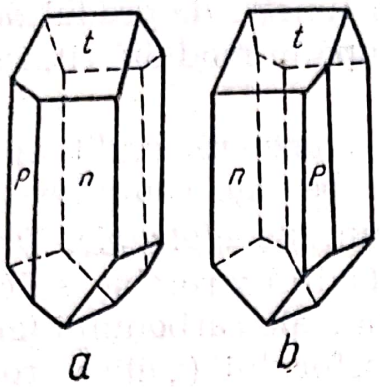


Fig. 21. Cristale de stînga *(a)* și dreapta *(b)* ale $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Enantiomorfism prezintă cristalele care se caracterizează numai prin axe simple de simetrie (lipsesc axele de inversie, planurile de simetrie, precum și centrul de simetrie).

4. SOLUBILITATEA

Toate substanțele solide prezintă capacitatea de a se dizolva, într-o măsură sau alta, în diferite lichide (dizolvanți). Cel mai răspîndit dizolvant tehnic este apa, datorită prețului ei redus, neagresivității și securității în manipularea ei. În unele cazuri, în special în tehnologia substanțelor organice, se folosesc și alți dizolvanți — diferiți alcooli și eteri, sulfură de carbon, benzen, dicloretan etc. În industria de prelucrare a țițeiului, adesea se folosesc dizolvanți formați din doi, trei componenți, deoarece în acest fel este mai ușor să se asigure solubilitatea unor componenți ai amestecului care trebuie să fie separat prin cristalizare. Spre deosebire de apă, dizolvanții organici se caracterizează printr-un preț ridicat, iar în exploatare cer o deosebită precauție datorită toxicității lor, precum și a pericolului de incendiu și de explozie. În continuare, se vor trata în principal soluțiile apoase ale diferitelor substanțe.

În calcule tehnice, cel mai frecvent, conținutul substanței dizolvate se raportează la unitatea de masă de dizolvant, deoarece la dizolvare, precum și la cristalizarea izohidrică, cantitatea de dizolvant rămîne constantă.

Diferitele metode de exprimare a concentrației substanțelor în soluție, precum și recalcularea lor, pot fi găsite în literatura de specialitate [36—38], de aceea în continuare sînt prezentate numai relațiile cele mai des întîlnite în ce privește concentrațiile și calculul lor.

Dacă în soluție se află A procente de masă de sare și trebuie să se exprime concentrația :

1) în grame de sare la 100 g de dizolvant (B) ;
2) în moli de sare la 1 000 g de dizolvant (M) ;

Scanned with OKEN Scanner

3) în moli de sare la 1 000 mol dizolvant (N) ;
4) în kilograme de sare la 1 m³ soluție (*C*) ;
5) în moli de sare la 1 l soluție (C_m),

atunci pentru recalculări se pot folosi următoarele relații :

1) $B = \frac{A}{100 - A} \cdot 100$;

2) $M = \frac{A}{M(100 - A)} \cdot 1\,000 = 10\,\frac{B}{M}$ (în care *M* este masa unui mol de sare dizolvată, g/mol) ;

3) $N = \frac{AM_0}{M(100 - A)} \cdot 1\,000 = 10\,\frac{M_0}{M}\,B$ (în care M_0 este masa unui mol de dizolvant, g/mol) ;

4) $C = \frac{100}{A}\,\rho$ (în care ρ este densitatea soluției, kg/m³) ;

5) $C_m = \frac{A}{M \cdot 100}\,\rho'$ (în care ρ′ este densitatea soluției, kg/l).

În practică se întîlnesc și alte moduri de exprimare a concentrației substanțelor în soluție, ca de exemplu prin fracții molare, în echivalent — gram/vol. de substanță la 1 l soluție etc.

În cazul cînd se pune problema efectuării unui număr mare de recalculări de concentrații de același tip, este indicat să se folosească metoda grafică. Pentru ilustrare, în fig. 22 este prezentat un grafic pentru recalcularea concentrației NH_4NO_3 în soluție. Pentru recalculări mai complicate se pot folosi nomograme speciale [36, 39].

Dizolvarea corpurilor solide în lichide este însoțită totdeauna de un efect termic, mai frecvent de absorbție de căldură, mai rar de degajare de căldură. Cantitatea de căldură absorbită (sau degajată) la dizolvarea unei unități de masă de substanță (1 mol sau 1 kmol) se numește *căldură de dizolvare*. Mărimea și semnul ei depind de natura dizolvantului și a sării dizolvate, de temperatura la care are loc dizolvarea, precum și de concentrația inițială și finală a soluției, respectiv

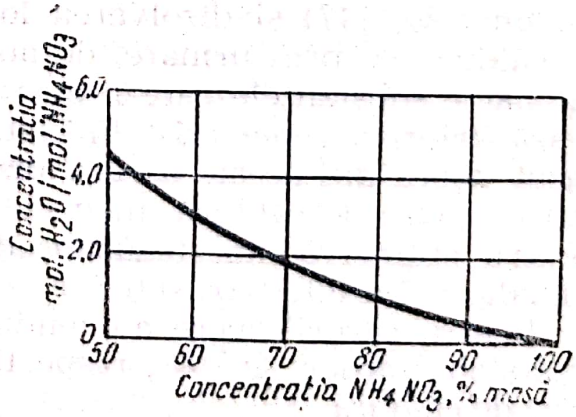


Fig. 22. Grafic pentru recalcularea concentrației NH_4NO_3.

Scanned with OKEN Scanner

de faptul dacă dizolvarea se efectuează în dizolvant pur sau într-o soluție de o anumită concentrație.

În îndrumătoarele de specialitate [40, 41] drept căldură de dizolvare Q_{dlz} este considerată de obicei variația entalpiei $-\Delta H_{dlz}$ la dizolvarea unității de masă ale substanței (1 mol) la temperatura standard (25 °C) sau normală (18 °C), într-o cantitate mare de dizolvant (de obicei 300 mol și mai mult), respectiv în asemenea condiții în care diluarea în continuare a soluției practic nu mai influențează mărimea ΔH_{dlz}.

În felul acesta :

$$Q_{dlz} = Q_{sat} + Q_{dil}$$

în care :

Q_{sat} este căldura de formare a soluției saturate la dizolvare în dizolvant pur ;

Q_{dil} — căldura de diluare a soluției saturate pînă la asemenea stare, la care adăugarea în continuare a dizolvantului nu mai influențează mărimea sa.

Pe de altă parte, căldura de dizolvare Q_{dlz} poate fi reprezentată ca suma a doi termeni [42, 43] :

$$Q_{dlz} = Q_1 + Q_2$$

în care :

Q_1 este căldura necesară distrugerii rețelei cristaline ;

Q_2 — căldura de interacțiune dintre substanța dizolvată și dizolvant, numită căldură de solvatare (sau căldură de hidratare dacă dizolvantul este apa).

Pentru substanțele solide $Q_1 < 0$ deoarece pentru distrugerea rețelei cristaline trebuie să se consume căldură. În schimb, căldura de solvatare (hidratare) este întotdeauna pozitivă, respectiv $Q_2 > 0$. Astfel, efectul termic global Q_{dlz} depinde de raportul mărimilor Q_1 și Q_2.

Pentru majoritatea sărurilor, mărimea Q_1 este mai mare decît mărimea Q_2 [47] și dizolvarea lor în apă este însoțită de absorbție de căldură și, prin urmare, de autorăcirea soluției. Din aceste săruri fac parte substanțele care n-au tendință de hidratare și se caracterizează printr-o rețea cristalină stabilă, precum și cristalohidrații. În cazul unora din aceste săruri, dizolvarea este însoțită de o absorbție atît de mare de căldură, încît ele se folosesc în practica de laborator pentru obținerea amestecurilor de răcire, de exemplu, din apă sau zăpadă cu $NaNO_3$, NH_4NO_3, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ și altele.

Pentru sărurile care au tendință de hidratare sau spre formarea cristalohidraților, $Q_2 > Q_1$, respectiv dizolvarea este însoțită de degajare de căldură.

Scanned with OKEN Scanner

În continuare sînt prezentate căldurile de dizolvare a unor săruri și a cristalohidraților lor, la obținerea soluțiilor diluate :

Sarea	Q_{dlz} kJ/mol *	Sarea	Q_{dlz} kJ/mol
$NaNO_3$	—22,21	$MgSO_4$	+85,06
NH_4NO_3	—26,48	$MgSO_4 \cdot H_2O$	+55,73
$ZnSO_4$	+76,68	$MgSO_4 \cdot 2H_2O$	+46,30
$ZnSO_4 \cdot H_2O$	+41,87	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	+17,77
$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	— 3,52	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	— 0,42
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	—17,72	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—16,13

Din datele prezentate se constată că odată cu creșterea numărului de molecule de apă de cristalizare, legate de sarea ce se dizolvă, căldura de dizolvare se micșorează și devine chiar negativă. Se observă de altfel că se poate calcula căldura de hidratare ca diferența dintre căldura de dizolvare a sării anhidre și căldura de dizolvare a cristalohidratului corespunzător.

Procesul de cristalizare a substanței din soluție, reprezentînd într-un anumit sens reversul procesului de dizolvare, este de asemenea însoțit de un efect termic, dar cu semn contrar față de efectul termic de dizolvare. Cantitatea de căldură care se degajă (sau se absoarbe) la cristalizarea unității masei de substanță (1 mol) se numește *căldură de cristalizare*.

În calculele practice, căldura de cristalizare Q_{cr} se ia de obicei egală ca mărime cu căldura de dizolvare, dar de semn contrar, respectiv :

$$Q_{cr} = -Q_{dlz} \quad \text{sau} \quad \Delta H_{cr} = -\Delta H_{dlz}$$

Aceste egalități, nu sînt întrutotul corecte, dar ele sînt utilizate din cauza lipsei altor date precum și din cauză că erorile de calcul datorite lor sînt relativ reduse.

În realitate, căldura de cristalizare este egală numeric cu căldura de dizolvare numai în cazurile în care substanța se dizolvă într-o soluție aproape saturată, la temperatura la care ulterior are loc procesul de cristalizare. Chiar dacă corecția de temperatură s-ar putea neglija, în schimb căldura de diluare trebuie neapărat luată în considerare. De aceea, pentru calcule exacte căldura de cristalizare trebuie să fie determinată din relația :

$$\Delta H_{cr} = -\Delta H_{dlz} + \Delta H_{dil}$$

în care ΔH_{dil} este căldura de diluare.

---

* 1 kJ = 0,239 kcal.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită incompresibilității lichidelor, solubilitatea, practic, nu depinde de presiune ; aceasta este valabil pentru presiuni de ordinul a zeci și sute de atmosfere. Creșterea presiunii la zeci de mii de atmosfere influențează foarte mult solubilitatea.

În continuare se prezintă solubilitatea x (fracții molare) a NH_4NO_3 în apă, la diferite presiuni p (GN/m^2) * [44] :

p	0,0001	0,1	0,4	0,8	1,2
x	0,676	0,616	0,473	0,345	0,254

$GN/m^2 = 10^9\ N/m^2 \approx 10\ 000$ atm.

Valorile solubilității diferitelor substanțe se stabilesc pe cale experimentală și sînt prezentate în literatura de specialitate [6, 17, 40, 45, 46], sub formă de tabele sau diagrame care exprimă variația solubilității cu temperatura.

Solubilitatea diverselor săruri se deosebește atît ca valoare absolută cît și după caracterul variației cu temperatura. În continuare sînt prezentate valorile solubilității (g/100 g H_2O) pentru unele săruri la 20 °C :

Sarea	Solubilitatea	Sarea	Solubilitatea
$AgNO_3$	222,0	$KClO_3$	7,4
$(NH_4)_2SO_4$	75,4	Ag_2SO_4	0,79
NaCl	36,0	$PbCrO_4$	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$

În cazul obținerii soluțiilor ideale, variația solubilității C cu temperatura T poate fi determinată din ecuația termodinamică cunoscută:

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (2)$$

în care :

R este constanta gazelor ;

ΔH — variația entalpiei la dizolvarea a 1 mol de substanță în soluția saturată.

Dacă în primă aproximație se consideră că mărimea ΔH nu depinde de temperatură, atunci după integrarea ecuației (2) se obține :

$$\ln C = -\frac{\Delta H}{RT} + K \qquad (3)$$

unde K este constanta de integrare.

Cunoscînd valoarea lui ΔH și solubilitatea C la o anumită temperatură, din ecuația (3) se poate determina constanta de integrare K.

---

* GN/m^2 înseamnă giganewton pe metru pătrat.

Scanned with OKEN Scanner

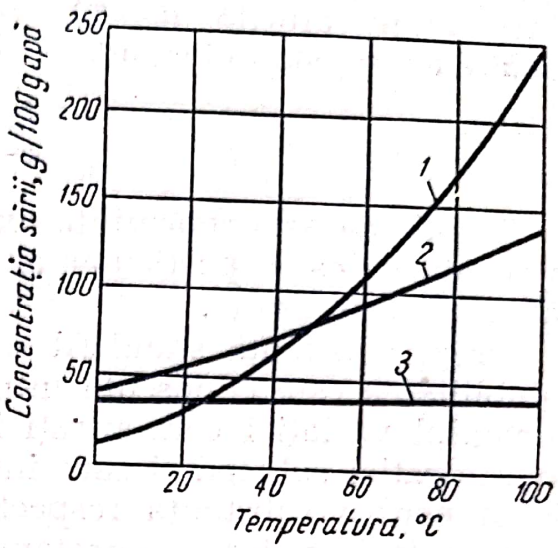


Fig. 23. Curbele de solubilitate în apă a KNO_3 (*1*) $Ba(NO_3)_2$ (*2*) și NaCl (*3*).

Această ecuație poate fi utilizată apoi pentru calculul solubilității substanței respective la oricare altă temperatură.

După cum s-a mai arătat, pentru majoritatea substanțelor, dizolvarea este însoțită de răcirea soluției (ΔH este pozitiv), de aceea, cu ridicarea temperaturii solubilitatea acestor substanțe crește, ceea ce este confirmat și de ecuația (3). Variația solubilității cu temperatura, în sistemul de coordonate $\ln C — \frac{1}{T}$, este reprezentat printr-o linie dreaptă.

Solubilitatea în soluțiile reale se deosebește fundamental de solubilitatea în soluții ideale și trebuie determinată pe cale experimentală. Influența temperaturii asupra solubilității diverselor substanțe este diferită. Astfel, în intervalul de la 0 la 100 °C solubilitatea KNO_3 se mărește de 18,5 ori, cea a $Ba(NO_3)_2$ de 4,3 ori, iar cea a NaCl doar cu 10% (fig. 23).

După cum se vede din figura prezentată, solubilitatea sărurilor în sistemul de coordonate rectangular, concentrație (C) — temperatură (t), se prezintă de obicei sub forma unei curbe, denumită *curbă de solubilitate*.

S-a amintit anterior că valorile solubilității sînt mărimi experimentale. Pentru substanțe care nu formează cristalohidrați se poate calcula solubilitatea la orice temperatură, dacă se cunoaște solubilitatea substanței respective la două temperaturi, oarecari.

În acest caz se folosește regula bazată pe caracterul univoc al funcțiilor fizico-chimice, propusă de K. F. Pavlov [48]. Această regulă poate fi formulată pentru solubilitate în felul următor: raportul diferențial între temperaturile $(t—t')$, cărora le corespund două solubilități molare diferite ale substanței respective, față de diferența

Scanned with OKEN Scanner

între temperaturile (θ—θ'), corespunzătoare acelorași solubilități molare ale substanței standard, este o mărime constantă, adică :

$$\frac{t-t'}{\theta-\theta'}=K.$$

Relația aceasta reprezintă expresia analitică a regulei lui Dühring și constituie cazul particular al variației liniare a diferitelor proprietăți a două substanțe.

Drept substanță standard se poate considera o sare pentru care solubilitatea este cunoscută într-un larg interval de temperaturi, iar domeniul variației concentrației acesteia include variația posibilă a concentrației substanței care interesează. Cunoscînd valoarea solubilității pentru substanța respectivă la două temperaturi diferite, se poate calcula valoarea constantă K. După aceea din relația dată se poate afla temperatura θ la care solubilitatea molară a substanței standard este egală cu solubilitatea molară a substanței cercetate la temperatura căutată t :

$$\theta=\frac{t-t'}{K}+\theta'$$

Pentru exemplificare, se determină solubilitatea $AgNO_3$ în apă la 25 °C, cunoscînd că solubilitatea $AgNO_3$ la $t=15$ °C este egală cu 10,75 mol în 1 000 g apă, iar la $t'=0$ °C este 6,65 mol în 1 000 g apă.

Drept substanță standard se consideră o sare nehidratată, azotatul de potasiu, pentru care solubilității de 10,75 mol KNO_3 în 1 000 g apă îi corespunde temperatura $\theta=59{,}7$ °C, iar solubilității de 6,65 mol în 1 000 g apă îi corespunde $\theta=41{,}5$ °C.

Constanta $K=\frac{15-0}{59{,}7-41{,}5}\simeq 0{,}825$, iar temperatura θ_1, la care solubilitatea substanței standard este egală cu solubilitatea $AgNO_3$ la 25 °C, va fi :

$$\theta_1=\frac{25-0}{0{,}825}+41{,}5=71{,}8\ ^\circ C.$$

Din tabele [40] aflăm solubilitatea KNO_3 care este egală cu 14,27 mol la 1 000 g H_2O. Aceeași valoare are și solubilitatea $AgNO_3$ la temperatura căutată, de 25 °C, ceea ce se apropie cu destulă precizie de valoarea experimentală de 14,18 mol la 1 000 g apă [40].

Din ecuația (3) rezultă că în cazul în care dizolvarea substanței este însoțită de încălzirea soluției (ΔH este negativ), cu creșterea temperaturii solubilitatea substanței se micșorează. Asemenea fenomen se observă la dizolvarea în apă a $CaCrO_4$, $Ca(OH)_2$ și $MnSO_4$. Solubilitatea $MnSO_4$ scade brusc în special în intervalul de la 120 la 200 °C (fig. 24).

Sărurile de tipul $CaCrO_4$ și $MnSO_4$ au fost denumite substanțe cu solubilitate inversă.

Scanned with OKEN Scanner

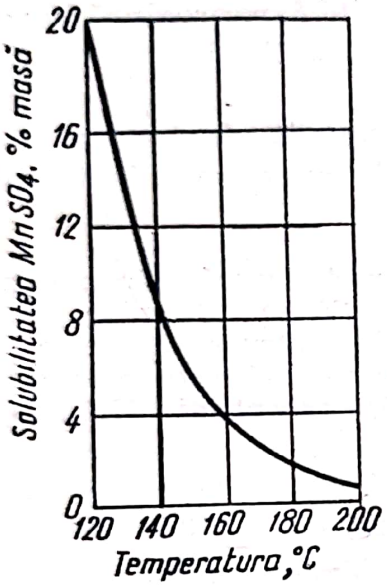


Fig. 24. Solubilitatea $MnSO_4$ în apă la diferite temperaturi.

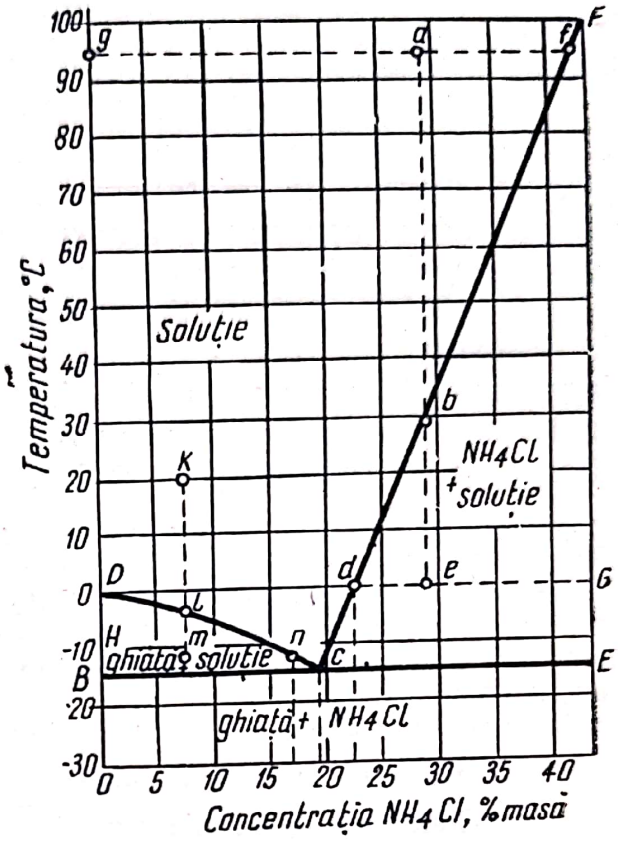


Fig. 25. Diagrama de solubilitate a sistemului $NH_4Cl—H_2O$.

Pe lîngă diagramele de solubilitate politerme prezentate (v. fig. 23), variaţia concentraţiei soluţiilor saturate cu temperatura poate fi prezentată şi sub formă de diagrame de compoziţie, cu ajutorul cărora se pot stabili şi relaţii cantitative între componenţii sistemului. O astfel de diagramă, pentru cazul cel mai simplu, al unui sistem cu doi componenţi $NH_4Cl—H_2O$, este prezentată în sistemul de coordonate rectangular în fig.25.

Linia *FC* de pe diagramă constitue locul geometric al punctelor figurative ce reprezintă soluţii saturate cu sare, iar linia *CD* soluţii care se află în echilibru cu gheaţa. Astfel, linia *FC* este curba de solubilitate a NH_4Cl în apă, iar linia *CD* corespunde condiţiilor de separare a gheţii în sistemul sare-apă. Punctul *C* reprezintă punctul criohidric al sistemului, în care soluţia se află în echilibru cu două faze solide — sarea şi gheaţa.

Punct criohidric se numeşte punctul eutectic în care gheaţa constituie una din fazele solide care se află în echilibru eutectic.

Scanned with OKEN Scanner

Punctele care se află deasupra liniei *DC* și *CF* corespund compoziției soluțiilor nesaturate. Suprafața *CFE* se numește cîmpul de cristalizare a sării și determină soluțiile suprasaturate sau amestecurile mecanice între soluția saturată și excesul de sare. Suprafața *BCD* se numește cîmpul de cristalizare a gheții, iar punctele situate pe această suprafață corespund amestecurilor mecanice între soluție și excesul de gheață. Punctele așezate sub linia *BCE* reprezintă compoziția fazei solide care conține cristale de NH_4Cl și gheață (faza lichidă lipsește).

Diagramele de compoziție ale sistemului permit efectuarea calculelor prin metoda grafică pentru operațiile de evaporare izotermă a soluțiilor și de cristalizare prin răcire.

Soluția nesaturată de clorură de amoniu se caracterizează prin punctul *a* (concentrația NH_4Cl 29% masă, temperatura 95 °C). Să se determine cantitatea de apă ce trebuie evaporată din soluție (la 95 °C) pentru a o trece în stare saturată. Operația de evaporare la temperatură constantă este reprezentată prin linia *af*. În punctul *f* soluția devine saturată, concentrația NH_4Cl fiind egală cu 42,5% masă.

Conform regulei pîrghiei se poate scrie :

$$\frac{\text{Cantitatea de apă evaporată}}{\text{Cantitatea de soluție rămasă}} = \frac{af}{ag} = \frac{42,5-29}{29-0} = \frac{13,5}{29}.$$

Dacă se notează cantitatea de apă evaporată x, iar cantitatea de soluție rămasă $(1-x)$, atunci :

$$\frac{x}{1-x} = \frac{13,5}{29}$$

Se determină cantitatea de apă evaporată dintr-un kg de soluție pe porțiunea *af* ($x=0,317$ kg).

La răcirea aceleiași soluții pînă la 0 °C va avea loc cristalizarea sării. Cantitatea de sare separată se poate de asemenea calcula pe diagramă. Răcirea soluției nesaturate de la 95 pînă la 29 °C va avea loc fără schimbarea compoziției și se reprezintă prin linia *ab*. În punctul *b* soluția devine saturată și la răcirea ei în continuare se va separa clorura de amoniu, iar punctul reprezentînd soluția se va deplasa pe curba de solubilitate de la punctul *b* pînă la punctul *d*, care corespunde temperaturii finale de cristalizare 0 °C. Cu această ocazie concentrația NH_4Cl în soluție se micșorează la 22,7% masă, iar cantitatea de apă rămîne neschimbată. În felul acesta, după răcirea sistemului la 0 °C punctul figurativ care-l reprezintă se deplasează în punctul *e*, care reprezintă faza solidă în punctul *G* (pe verticala sării), iar cel al fazei lichide în punctul *d*.

Cantitatea de NH_4Cl separată din 1 kg soluție inițială se poate determina din relația :

$$\frac{de}{dG} = \frac{29-22,7}{100-22,7} = 0,0815 \text{ kg}.$$

Dacă soluția inițială (punctul *a*) se răcește pînă la —20 °C, atunci, după cum se vede din diagramă, faza lichidă dispare, iar faza solidă va consta

Scanned with OKEN Scanner

din cristale de NH_4Cl și din cristale eutectice NH_4Cl+H_2O cu compoziția de 19,8% NH_4Cl+80,2% H_2O.

În mod similar se poate determina cantitatea de gheață separată din soluție, la răcire. Astfel, dacă o soluție cu 7,5% NH_4Cl (punctul *K*) se răcește de la 20 °C pînă la —11 °C, atunci punctul care reprezintă sistemul se deplasează în poziția *m*. Întrucît verticala *Km* în punctul *l* intersectează linia transformării apei în gheață *(DC)*, la temperatura —5 °C începe să se separe gheața. Clorura de amoniu în acest caz rămîne toată în soluție. La temperatura finală de —11 °C punctul care reprezintă faza lichidă se mută în punctul *n*, iar cel al fazei solide în punctul *H*. Astfel, după răcire soluția va conține 16,5% NH_4Cl și 83,5% H_2O (punctul *n*) iar faza solidă — gheața — se poate determina, în kg, din raportul segmenților :

$$\frac{mn}{Hn} = \frac{16,5-7,5}{16,5} = 0,545.$$

Prin urmare, din 1 kg soluție inițială se separă 0,545 kg gheață.

La răcirea soluției de compoziție *K* pînă la —20 °C ea va trece integral în domeniul fazei solide, respectiv va consta din amestec de gheață și eutectic, care conține 19,8% NH_4Cl și 80,2% H_2O.

Diagramele de compoziție ale sistemului permit să se studieze și să se calculeze procesele de modificare a concentrației soluției la diluarea izotermă sau la adăugarea sării solide în soluție, la încălzirea soluțiilor în prezența fazei solide etc.

Multe săruri cristalizează incluzînd în rețeaua cristalină un anumit număr de molecule de apă, formînd așa numiții *cristalohidrați*, iar unele săruri formează cristalohidrați care conțin un număr variat de molecule de apă la o moleculă de substanță. Fiecare cristalohidrat este stabil numai într-un anumit interval de temperatură, peste limitele căruia numărul de molecule de apă conținute va fi altul. La asemenea treceri, ridicării temperaturii de cristalizare îi corespunde scăderea numărului de molecule de apă de cristalizare.

Curba de solubilitate a cristalohidraților are o formă specifică și se caracterizează prin linii frînte. Pentru unele din aceste săruri solubilitatea, poate să crească, cu creșterea temperaturii în unele porțiuni, iar în alte porțiuni să scadă.

În fig. 26 sînt prezentate curbele de solubilitate ale tiosulfatului de sodiu și ale sulfatului feros. Punctele de inflexiune de pe curbe se numesc puncte de transformare și corespund trecerii dintr-o formă de cristalohidrat în alta. Din figură se vede că pentru tiosulfatul de sodiu modificația stabilă a fazei solide în intervalul de temperatură de la 0 la 48,2 °C este $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ în intervalul de la 48,2 la 66,5 °C este $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$, iar la temperaturi de peste 66,5 °C cristalizează sarea anhidră $Na_2S_2O_3$.

Sulfatul feros cristalizează cu șapte molecule de apă pînă la 56,8 °C în intervalul de temperatură de la 56,8 la 64,0 °C sub formă de cristalohidrat cu patru molecule de apă, iar peste 64,0 °C cu o moleculă de

Scanned with OKEN Scanner

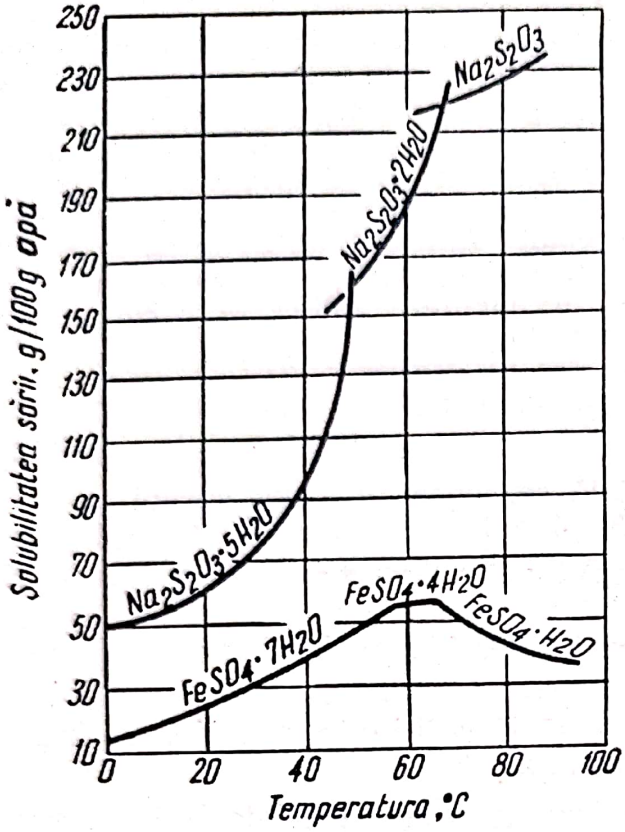


Fig. 26. Curbele de solubilitate în apă a tiosulfatului de sodiu și a sulfatului feros.

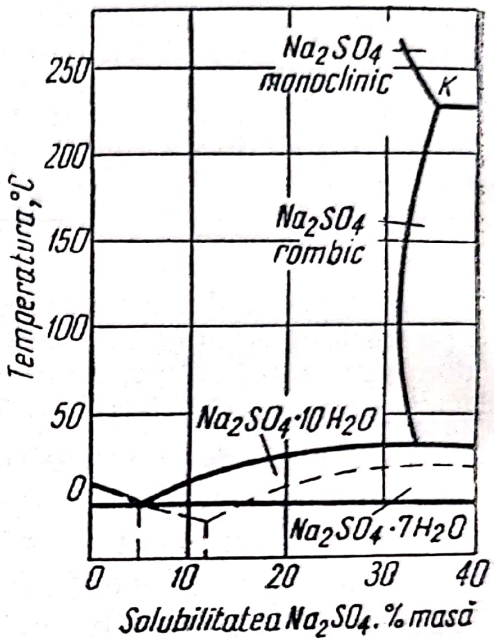


Fig. 27. Diagrama de solubilitate a sistemului Na_2SO_4—H_2O.

apă de cristalizare. Peste temperatura de 64 °C solubilitatea sulfatului feros scade cu creșterea temperaturii.

Solubilitatea sărurilor care formează cristalohidrați poate fi de asemenea reprezentată sub forma diagramei de compoziție a sistemului.

Diagrama de solubilitate a sistemului Na_2SO_4 — H_2O reprezentată în fig. 27 arată că sulfatul de sodiu poate cristaliza în formă anhidră, ca cristalohidrat cu zece molecule de apă, precum și ca sare metastabilă cu șapte molecule de apă. Din diagramă rezultă că solubilitatea sulfatului de sodiu scade cu creșterea temperaturii de la 32,4 pînă la 120 °C. La temperaturi sub 32,4 °C sarea cristalizează sub formă de cristalohidrat cu zece molecule de apă în singonie monoclinică, la temperaturi între 32,4 și 233 °C în sistem rombic, iar la temperaturi peste 233 °C în sistem monoclinic. Astfel, această diagramă arată că apariția frînturilor pe curbele de solubilitate poate fi legată nu numai de formarea diferiților cristalohidrați, ci și de existența modificațiilor polimorfe ale sării (punctul *K* pe diagramă).

Scanned with OKEN Scanner

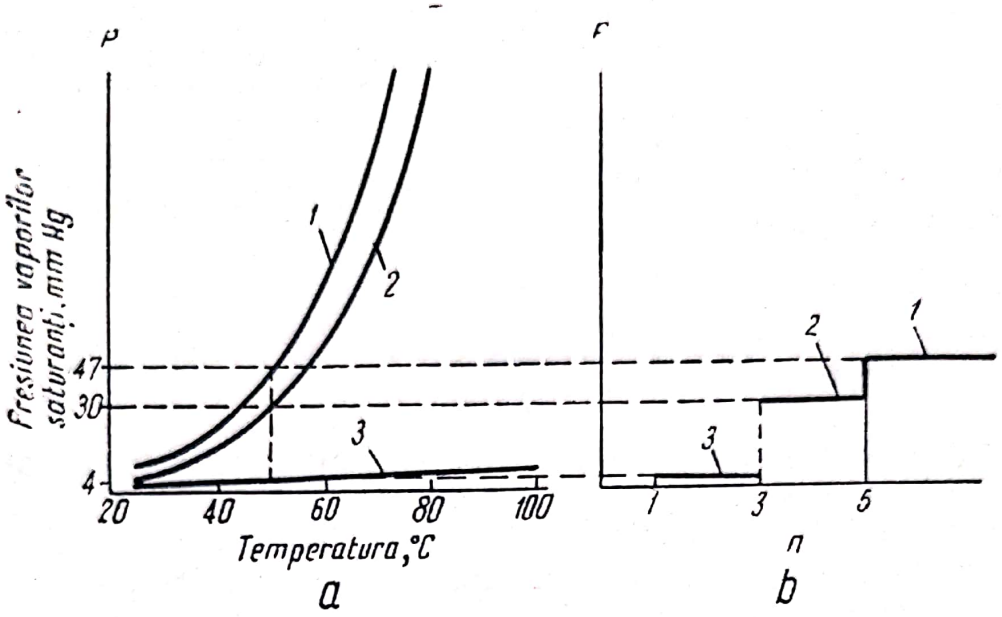


Fig. 28. Presiunea vaporilor saturanți P (mm Hg) pentru diferiți cristalohidrați de sulfat de cupru în funcție de temperatură *(a)* și de numărul de molecule ale apei de cristalizare la $t = 50$ °C *(b)*:

1 — $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$; *2* — $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$; *3* — $CuSO_4 \cdot H_2O$

Fiecare cristalohidrat se caracterizează printr-o anumită presiune de echilibru a vaporilor, care depinde de temperatură și de numărul de molecule de apă de cristalizare. Această presiune crește cu ridicarea temperaturii (fig. 28 *a*), iar la temperatură constantă cu creșterea numărului de molecule de apă de cristalizare n (fig. 28, *b*). Întrucît conținutul de molecule de apă în cristalohidrat variază în salturi, presiunea de echilibru a vaporilor variază de asemenea în salturi. De aceea, dacă de exemplu se supune deshidratării sulfatul de cupru cu cinci molecule de apă, atunci la început se formează forma (inferioară) de cristalohidrat imediat următoare, în cazul de față cu trei molecule de apă. Presiunea vaporilor deasupra $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rămîne constantă pînă la îndepărtarea totală a două molecule de apă de cristalizare, după care scade brusc la valoarea corespunzătoare cristalohidratului cu trei molecule etc.

Dacă presiunea vaporilor cristalohidratului este mai mare decît presiunea parțială a vaporilor de apă în aerul înconjurător, atunci cristalele pierd treptat apa de cristalizare („se svîntă"). În schimb, dacă concentrația vaporilor de apă în mediul înconjurător este mai mare decît deasupra cristalohidratului, atunci acesta se îmbogățește în umiditate, iar uneori chiar se dizolvă în ea („se topește"). De aceea, pentru ca la depozitare să nu se distrugă forma și conținutul de umezeală a cristalelor, conținutul de apă de cristalizare în cristalohidrat, în fiecare caz concret, trebuie să fie ales ținînd seama de

Scanned with OKEN Scanner

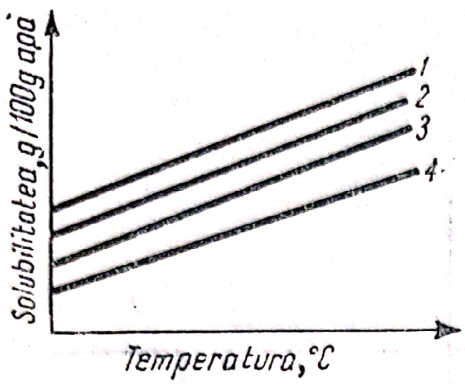


Fig. 29. Curbele de solubilitate a clorurii de potasiu în soluții de clorură de sodiu de diferite concentrații :

1 — în apă pură; *2* — în soluție de NaCl 5%; *3* — în soluție de NaCl 10%; *4* — în soluție saturată de NaCl.

proprietățile sale fizico-chimice și de condițiile ulterioare de depozitare (umiditatea și temperatura aerului).

Totuși, la realizarea procesului de cristalizare trebuie avut în vedere că punctele de trecere a unei forme de cristalohidrat în alta pot fi deplasate în prezența diverselor impurități din soluție. Astfel, concentrația ridicată în soluție a substanțelor higroscopice pot reduce în mod substanțial temperatura de trecere.

Prezența în soluție a unui al treilea component reduce, în general, solubilitatea substanței de bază în comparație cu solubilitatea ei în dizolvantul pur. Această influență este în special puternică pentru săruri cu ioni și este legată de fenomenul salifierii ionice. Din fig. 29, în care sînt reprezentate curbele de solubilitate a clorurii de potasiu în soluții apoase de NaCl de diferite concentrații, se vede că solubilitatea clorurii de potasiu scade cu creșterea concentrației NaCl în soluție.

Soluțiile a două săruri cu un ion comun constituie sisteme ternare tipice, pentru care variația parametrilor — temperatură și concentrație — poate fi reprezentată sub formă de diagramă spațială. Drept exemplu, în fig. 30 este prezentată diagrama politermă spațială de solubilitate a sistemului ternar KCl — NaCl — H_2O, construită în sistemul de coordonate rectangular. Liniile *AD* și *CF* caracterizează în mod corespunzător solubilitatea KCl, respectiv NaCl în apa pură. Punctele care reprezintă soluțiile saturate în raport cu ambele săruri, sînt situate pe linia *BE*, denumită *curbă de saturație politermă*.

Utilizarea diagramei spațiale pentru calcule practice este greoaie, de aceea ea se proiectează pe una din axele de coordonate, menținînd constant în acest fel unul din parametri — temperatura sau concentrația uneia dintre componente. În acest caz dependența dintre cei doi parametrii ai sistemului poate fi reprezentată ușor într-o diagramă plană.

De exemplu, fiecare secțiune a diagramei spațiale într-un plan perpendicular față de axa temperaturilor permite obținerea izotermei

Scanned with OKEN Scanner

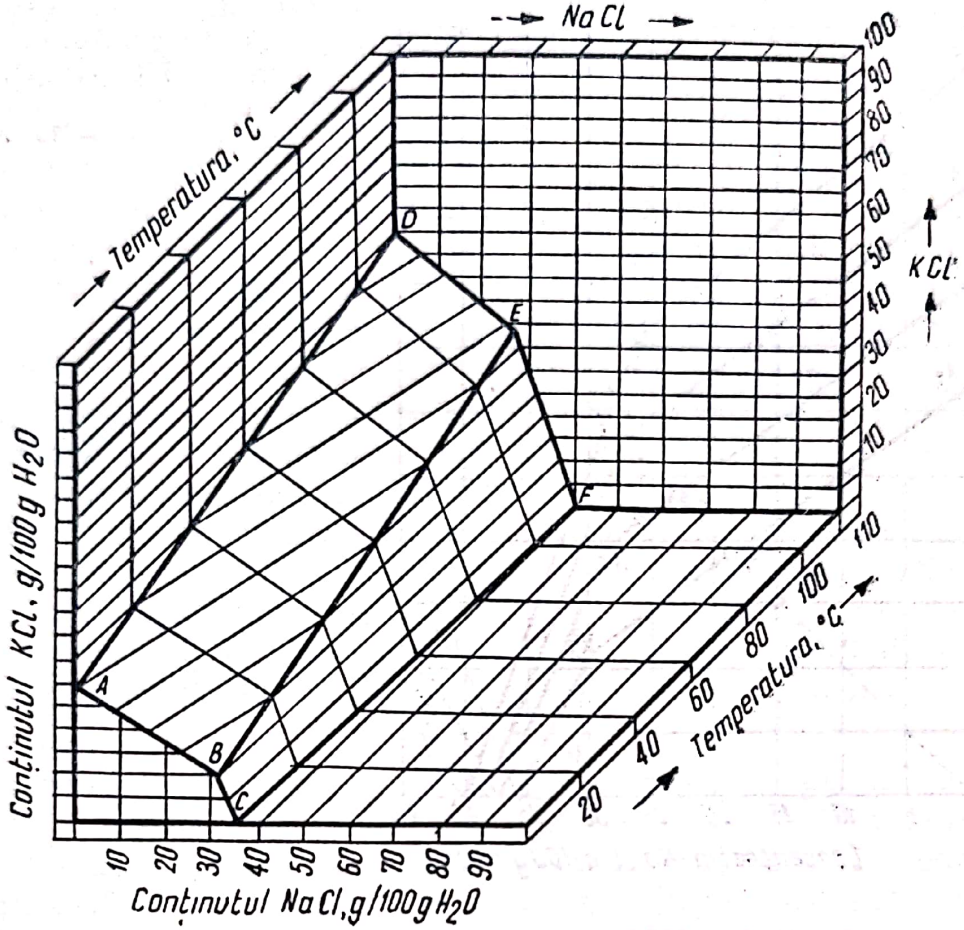


Fig. 30. Diagrama politermă (spațială) de solubilitate a sistemului KCl—NaCl—H_2O în intervalul de temperatură 0—110 °C.

de solubilitate comună celor două săruri, iar reprezentarea acestei izoterme în sistemul de coordonate rectangular — conținutul KCl — conținutul NaCl — reprezintă diagrama izotermă de solubilitate simultană a KCl și NaCl la o anumită temperatură. Dacă pe planul compozițiilor se înscriu mai multe asemenea combinații, atunci pe o singură diagramă se pot obține cîteva curbe de solubilitate simultană, iar diagrama însăși va constitui diagrama politermă plană de solubilitate a sistemului ternar KCl—NaCl—H_2O.

În fig. 31 este reprezentată o asemenea diagramă pentru izoterme de solubilitate simultană a KCl și NaCl, la 10, 40, 70 și 100 °C. Liniile AB, A_1B_1, A_2B_2 și A_3B_3 reprezintă soluțiile saturate cu KCl, iar liniile BC, B_1C_1, B_2C_2 și B_3C_3 soluțiile saturate cu NaCl. Punctele B, B_1, B_2 și B_3 se numesc puncte eutectice și corespund compoziției soluției saturate cu ambele săruri. Curba de saturație politermă, reprezentată în diagrama spațială (fig. 30) prin linia BE, în diagrama plană se va

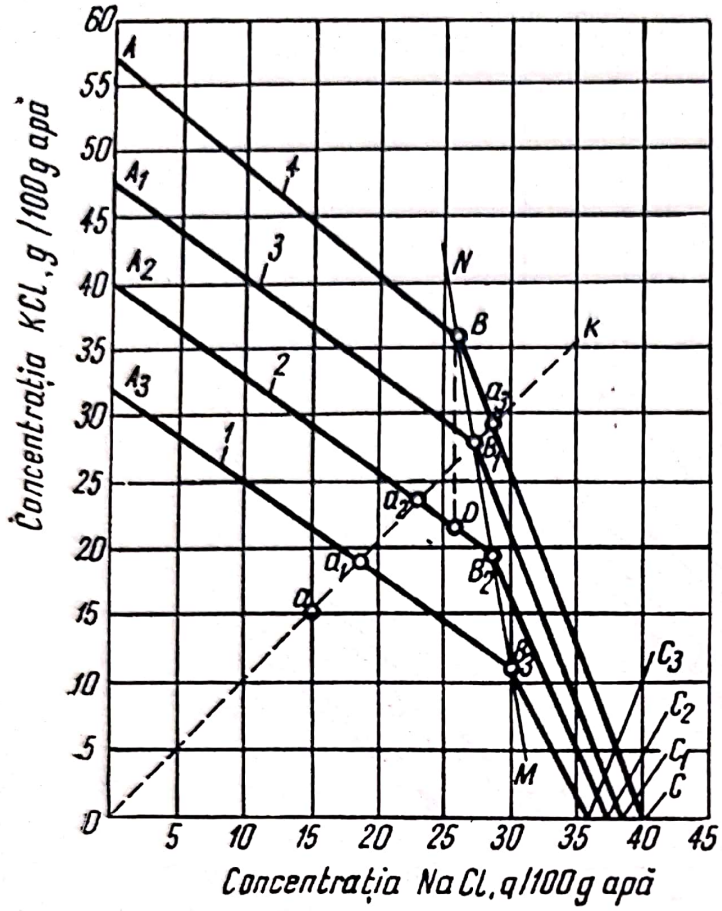


Fig. 31. Diagrama politermă plană de solubilitate a sistemului KCl—NaCl—H_2O :
1 — la 10 °C; *2* — la 40 °C; *3* — la 70 °C; *4* — la 100 °C.

reprezenta prin linia *NM*, care caracterizează variația compoziției soluțiilor, saturate în ambele săruri, în funcție de temperatură. Inclinarea liniei *NM* în sistemul de coordonate arată că, cu creșterea temperaturii, concentrația KCl în soluția eutectică crește, iar concentrația NaCl scade. Punctele care se află în interiorul suprafeței *OABC*, $OA_1B_1C_1$ ș.a.m.d. corespund compozițiilor soluțiilor nesaturate. Punctele situate deasupra izotermei (liniei de saturație) corespund soluțiilor suprasaturate.

Cu ajutorul unor asemenea diagrame politerme de solubilitate simultană se pot rezolva multe probleme practice, în special se pot efectua calcule cantitative legate de procesul de cristalizare. Astfel, din diagramă (fig. 31) rezultă că, dacă soluția saturată cu ambele săruri la 100 °C (punctul *B*) se răcește pînă la 40 °C, atunci procesul se va reprezenta prin raza de cristalizare *BD*. Cu această ocazie din soluție va cristaliza numai clorura de potasiu, în cantitate egală cu *BD* (36—21 = 15 g de sare la fiecare 100 g apă).

Dacă în schimb, de exemplu, se supune evaporării o soluție nesaturată, caracterizată prin punctul *a* (15 g NaCl și 15 g KCl în 100 g apă), atunci procesul se va reprezenta prin raza de vaporizare *OaK*. Aceasta înseamnă că, cu îndepărtarea apei din soluție, concentrația ei

Scanned with OKEN Scanner

în săruri creşte, menţinîndu-se constantă proporţia maselor lor în soluţie. Raza de vaporizare OaK arată că dacă soluţia se supune evaporării la 10 °C (sau la 40 °C), atunci la intersecţia izotermei A_3B_3 (sau A_2B_2) cu raza de vaporizare soluţia devine saturată cu KCl, care totodată se va precipita la evaporarea în continuare a apei. Punctul reprezentînd soluţia în acest caz se va deplasa pe izoterma A_3B_3 (sau A_2B_2) de la punctul a_1 (sau a_2) în direcţia punctului eutectic B_3 (sau B_2), după atingerea căruia din soluţie vor începe să cristalizeze ambele săruri (KCl şi NaCl) în proporţia determinată de acest punct.

Dacă soluţia se supune evaporării la 70 °C, atunci raza de vaporizare intersectează această izotermă în punctul eutectic B_1 şi în cazul îndepărtării în continuare a apei se vor cristaliza simultan ambele săruri. La evaporarea intensă a soluţiei (temperatura 100 °C), punctul figurativ care o reprezintă, deplasîndu-se pe raza de vaporizare, intersectează izoterma BC în punctul a_3 şi în cazul continuării evaporării soluţiei va cristaliza mai întîi NaCl. În acest caz punctul reprezentînd soluţia începe să se deplaseze pe linia a_3B şi numai după atingerea punctului eutectic B din soluţie începe să se cristalizeze împreună cu NaCl şi KCl.

Diagrama politermă de solubilitate simultană permite, de asemenea, să se rezolve problema ordinii şi gradului de precipitare a uneia dintre săruri în cazul adăugării celeilalte la soluţie. De exemplu, din diagramă (fig. 31) rezultă că dacă la soluţia saturată cu KCl, se adaugă sarea solidă de NaCl, atunci aceasta, dizolvîndu-se, deplasează din soluţie şi precipită o parte din clorura de potasiu. În acest caz, punctul reprezentînd soluţia se deplasează pe curba de solubilitate AB în spre punctul eutectic B, în care se şi termină procesul de salifiere.

Deprinderea de a utiliza diagramele de solubilitate simultană este absolut necesară pentru elaborarea celor mai raţionale scheme tehnologice de obţinere a diverselor produse. Pentru ilustrare să examinăm principiul de prelucrare a minereurilor de silvinit, care reprezintă un amestec de KCl şi NaCl. Componenţii acestui amestec se pot separa efectuînd succesiv operaţii de dizolvare şi de cristalizare. La dizolvarea silvinitului se poate obţine o soluţie saturată în ambele săruri, respectiv o soluţie eutectică. Din compararea izotermelor de solubilitate a sistemului KCl — NaCl — H_2O (fig. 31) se vede că acestă soluţie eutectică la 100 °C (punctul B) conţine o cantitate de 36 g KCl şi 26 g NaCl la 100 g apă. La temperatura de 40 °C soluţia saturată cu ambele săruri (punctul B_2) conţine 19 g KCl şi 28 g NaCl tot la 100 g apă. Astfel la răcirea soluţiei eutectice de la 100 la 40 °C (operaţia se reprezintă prin linia BD) di ea va cristaliza numai KCl, cantitate caracterizată prin segmentul $BD = 36 - 21 = 15$ g la fiecare 100 g dizolvant.

Scanned with OKEN Scanner

În decursul cristalizării soluția devine nesaturată față de NaCl. Dacă după separarea cristalelor de KCl pricipitate soluția mamă se încălzește din nou pînă la 100 °C, ea va deveni puternic nesaturată în clorură de potasiu dar numai puțin nesaturată în clorură de sodiu. De aceea, în cazul prelucrării porțiilor proaspete de silvinit cu soluție-mamă fierbinte în ea se va dizolva cu precădere KCl și, în acest fel, din nou se va obține o soluție eutectică cu compoziția caracterizată prin punctul *B*. La răcirea acestei soluții, din nou începe cristalizarea KCl. Cu un asemenea procedeu ciclic silvinitul poate fi complet descompus în KCl și NaCl.

Pentru reprezentarea diagramelor plane de solubilitate ale sistemelor ternare se folosește sistemul de coordonate triunghiular, iar diagrama însăși, construită sub forma unui triunghi echilateral sau dreptunghic, poartă denumirea de diagramă triunghiulară a sistemului. În aceste diagrame, concentrația componenților în soluție se exprimă în procente masă sau molare.

În fig. 32, sub forma de diagramă triunghiulară este reprezentată diagrama izotermă de solubilitate a aceluiași sistem KCl — NaCl — H_2O la 100 °C. Vîrfurile triunghiului *O*, *N* și *K* corespund componenților H_2O, NaCl și KCl. Orice punct situat pe una din laturile triunghiului reprezintă compoziția unui amestec care constă numai din doi componenți. Astfel, punctele de pe laturile *ON* și *OK* ale triunghiului corespund compoziției soluțiilor NaCl, respectiv KCl în apă. Punctul *B* corespunde soluției saturate de NaCl, iar punctul *A* soluției saturate de KCl.

Punctele din interiorul triunghiului reprezintă amestecuri constînd din trei componenți a căror proporție se determină ducînd perpendiculare din punctul respectiv pe toate cele trei laturi ale triunghiului (suma acestor linii perpendiculare totdeauna este egală cu

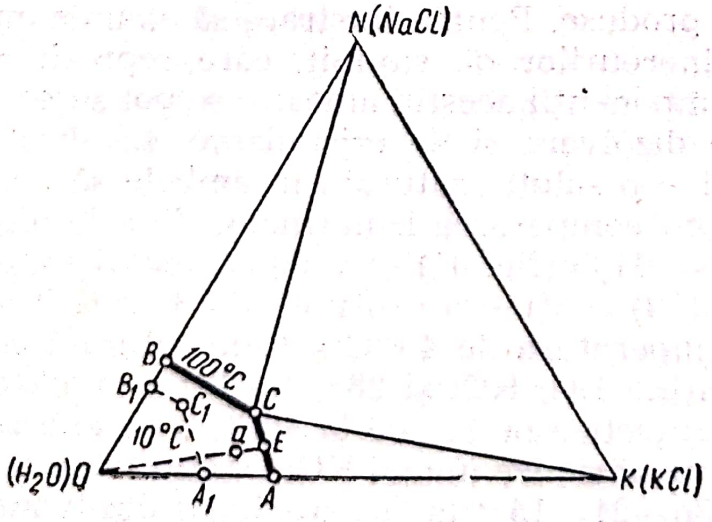


Fig. 32. Diagrama izotermă de solubilitate a sistemului ternar KCl—NaCl—H_2O la 10 și 100 °C.

Scanned with OKEN Scanner

înălțimea triunghiului). Lungimea fiecărei linii perpendiculare corespunde cantității relative a acelui component în amestec, care se află în vîrful opus laturii pe care s-a coborît perpendiculara.

Linia *BC* reprezintă soluțiile saturate cu NaCl, iar linia *AC* soluțiile saturate cu KCl. Punctul *C* (punctul eutectic) caracterizează compoziția soluției saturate în ambele săruri. Suprafața *OBCA* reprezintă domeniul soluțiilor nesaturate; suprafața *BCN* domeniul amestecului soluțiilor saturate de NaCl cu exces de sare solidă de NaCl, suprafața *ACK* domeniul amestecului soluțiilor saturate de KCl cu exces de sare solidă de KCl; suprafața *CNK* soluția eutectică cu compoziția *C*, saturată cu ambele săruri în prezența amestecului de săruri solide NaCl și KCl.

Cu ajutorul unor asemenea diagrame de solubilitate se pot calcula ușor procesele ce decurg la temperatură constantă, de exemplu procesul de cristalizare izotermă a sărurilor. Astfel dacă soluția nesaturată (punctul *a*) se evaporă la 100 °C, atunci punctul care o reprezintă deplasîndu-se pe raza de vaporizare *OaE*, ajunge la curba de solubilitate a clorurii de potasiu *AC*. În punctul *E* soluția devine saturată cu KCl și la evaporarea în continuare a soluției, începe să cristalizeze clorura de potasiu, iar punctul reprezentînd soluția se va deplasa pe linia *EC*. La atingerea punctului eutectic *C* începe cristalizarea comună a KCl și NaCl, iar compoziția soluției rămîne constantă pînă la evaporarea ei totală.

În scopul unei utilizări mai comode, pe diagramele de solubilitate se trasează uneori mai multe izoterme (în fig. 32 izoterma pentru 10 °C este prezentată prin liniile întrerupte B_1C_1 și C_1A_1).

Dacă diagrama triunghiulară de solubilitate este utilizată pentru calcule numerice, atunci ea se construiește sub forma unui triunghi isoscel, avînd punctul *O* (pentru apă) în vîrful unghiului drept. O

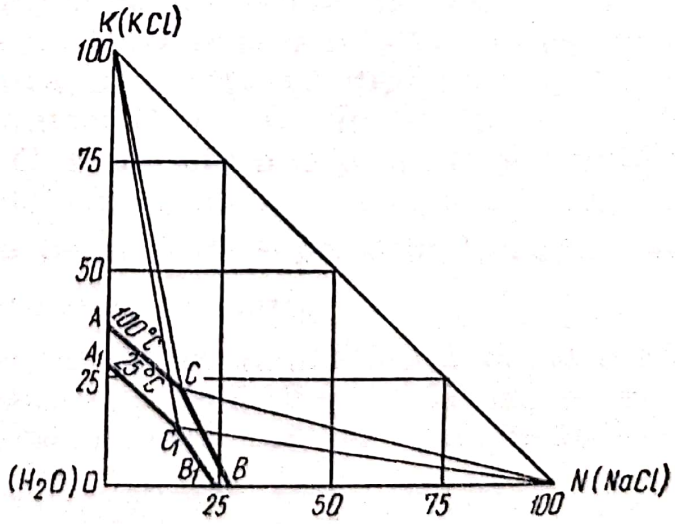


Fig. 33. Diagrama izotermă de solubilitate a sistemului ternar KCl—NaCl—H_2O la 25 și 100 °C

asemenea diagramă de solubilitate a sistemului ternar KCl — NaCl — H_2O la 25 și 100 °C este prezentată în fig. 33. Catetele triunghiului sînt împărțite în 100 de părți egale și pe ele sînt trecute concentrațiile sărurilor dizolvate KCl (pe axa *OK*) și NaCl (pe axa *ON*). Cantitatea de apă (în %) în soluție se determină aritmetic ca diferența pînă la 100% a sumei concentrațiilor celor două săruri. Aspectul general al diagramei de solubilitate sub forma unui triunghi dreptunghic este similar cu cel al diagramei de forma unui triunghi echilateral; se păstrează sensul domeniilor, liniilor și punctelor diagramei descrise mai înainte.

Sînt mai complicate diagramele de solubilitate ale sistemelor ternare care formează cristalohidrați, soluții solide și săruri duble, precum și diagramele sistemelor cuaternare. Metodologia construirii acestor diagrame, precum și aplicarea lor în calcule practice sînt descrise amănunțit în literatura de specialitate [36, 49—57].

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 2

CINETICA CRISTALIZĂRII

Procesul de cristalizare din soluții are două etape : formarea germenilor de cristalizare și creșterea lor. Primul care a acordat atenție acestui fapt a fost fondatorul metalurgiei fizice ca știință, D. K. Cernov, care a folosit pe larg analogia dintre cristalizarea soluțiilor apoase și cea a oțelurilor [1]. Același principiu de cercetare, a transformărilor de fază, a fost adoptat și de către G. Tamman [2, 3], iar apoi și de către alți cercetători. Acesta a pus de altfel bazele teoriei moderne a cristalizării. Astfel, cinetica procesului de cristalizare se poate caracteriza prin două mărimi : viteza de formare a germenilor și viteza de creștere a cristalelor. Pentru a avea o imagine mai clară asupra mecanismului procesului, trebuie să fie examinat separat fiecare din aceste mărimi, precum și influența diferiților factori asupra vitezei de desfășurare a acestor procese.

1. FORMAREA CENTRELOR DE CRISTALIZARE

Condiția generală, necesară pentru separarea cristalelor din soluție, topitură sau vapori, este existența suprasaturației sau subrăcirii.

În cazul soluțiilor, prin suprasaturație P se înțelege concentrația în exces (peste solubilitatea sa) a substanței conținute în soluție. Astfel, dacă concentrația reală a substanței în soluția suprasaturată se notează cu C, iar solubilitatea sa pentru condițiile (temperatură și presiune) respective cu C_0, atunci $P = C - C_0$. În funcție de modul de exprimare a mărimilor C și C_0 suprasaturația poate fi măsurată în kg la 1 m³ de soluție, în g la 100 g de dizolvant, în % masă etc.

Uneori se folosește noțiunea de grad de suprasaturație, prin care de obicei se înțelege raportul C/C_0 sau $\frac{C}{C_0} \cdot 100\%$.

Subrăcirea reprezintă diferența dintre temperatura de saturație și temperatura reală la suprasaturația dată. Pentru săruri cu solubilitate inversă termenul echivalent este cel de supraîncălzire a soluției.

Fenomenul de subrăcire (a apei) a fost descoperit pentru prima oară şi descris de către Fahrenheit în anul 1724. Existenţa soluţiilor suprasaturate a fost descoperită în anul 1794 de către academicianul rus T. E. Lovitz [4]. În prezenta lucrare nu se vor descrie amănunţit etapele evoluţiei teoriei soluţiilor suprasaturate, întrucît această problemă este tratată în monografii speciale [5—8] şi în lucrări de sinteză [9, 10], ci vor fi examinate doar unele teze fundamentale.

Soluţiile suprasaturate se pot păstra un anumit timp fără formarea germenilor cristalini vizibili. Durata acestei perioade ascunse a cristalizării, denumită de asemenea *perioadă de inducţie* sau *latentă*, poate varia de la zecimi de secundă pînă la cîteva ore, zile şi chiar luni. Ea depinde de o serie de factori ca : natura substanţei dizolvate şi a dizolvantului, mărimea suprasaturaţiei, prezenţa în soluţie a impurităţilor solubile şi insolubile, acţiuni mecanice şi altele care vor fi examinate amănunţit în cele ce urmează.

În cazul creşterii suprasaturaţiei soluţiei, peste anumite limite, intervine cristalizarea autodeclanşantă sau spontană. Însă, chiar dacă această limită nu este atinsă, se poate provoca cristalizarea soluţiei suprasaturate prin introducerea în ea de cristale din substanţa dizolvată (cristale de însămînţare), iar în unele cazuri, prin scuturarea sau agitarea soluţiei, frecarea pereţilor vasului cu o baghetă de sticlă, iradiere cu ultrasunete etc.

În cazul unei suprasaturaţii reduse a soluţiei viteza de formare a germenilor cristalini este practic nulă, dar pe măsura creşterii suprasaturaţiei stabilitatea sistemului scade brusc şi viteza de formare a germenilor creşte foarte repede. Acest fapt a servit ca bază pentru ipoteza lui W. Ostwald [11] asupra existenţei unei „limite“ de metastabilitate care împarte domeniul de suprasaturaţie în două zone : *metastabilă*, în care cristalizarea spontană nu este posibilă şi *labilă*, în care ea este posibilă. În lucrările sale, Ostwald nu prezintă nici o explicaţie teoretică a acestei noţiuni. Tratînd existenţa reală a „limitei“ de metastabilitate, el face observaţia că, poate, starea metastabilă se deosebeşte de cea labilă doar prin timpul necesar începerii cristalizării.

În răspîndirea noţiunii lui Ostwald de „limită“ de metastabilitate au avut un rol important lucrările lui Miers şi ale colaboratorilor săi [12—14]. Pe baza lucrărilor sale, Miers ajunge la concluzia că în diagramele de echilibru de faze (fig. 34), pe lîngă curba de solubilitate *1*, mai poate fi trasată şi curba de „suprasolubilitate“ *2* care constituie limita între domeniile labil şi metastabil ale soluţiei suprasaturate. Aceste concepţii ale lui Miers sînt încă şi în prezent larg răspîndite în manualele şi în literatura de specialitate privind cristalizarea, fără o tratare critică suficient justificată.

Scanned with OKEN Scanner

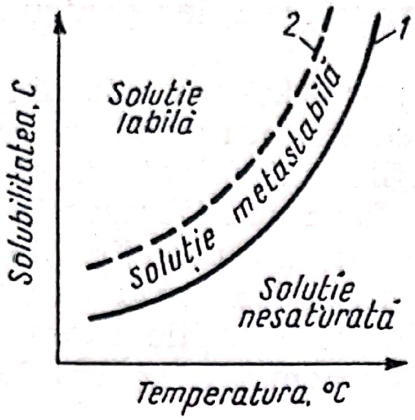


Fig. 34. Curba pentru explicarea limitei de metastabilitate :
1 — curba de solubilitate; *2* — curba de „suprasolubilitate".

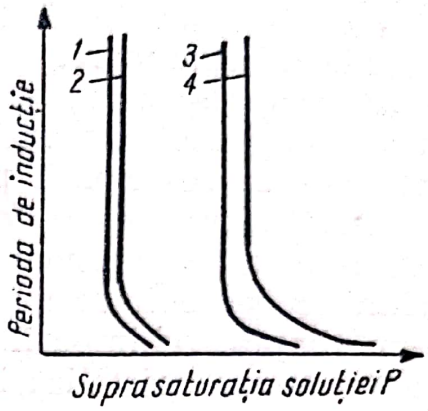


Fig. 35. Variația perioadei de inducție a cristalizării cu suprasaturația soluției :
1, 2, 3 — soluții apoase de KI, respectiv KBr, KCl; *4* — soluția în apă și alcool a KCl.

Într-adevăr, existența „limitei" de metastabilitate a fost contestată după Miers de mulți cercetători [15, 16], pe baza faptului că poziția ei poate să depindă atît de durata observației, cît și de intensitatea acțiunii mecanice asupra soluției și de o serie de alți factori. Amsler [16], de exemplu, a dedus pe cale experimentală variația perioadei de inducție a cristalizării τ de mărimea suprasaturației P, reprezentată prin curbele din fig. 35.

Curbele arată că pentru soluții puternic suprasaturate τ este foarte mic. Reducînd suprasaturația τ crește la început încet, apoi foarte repede și se poate stabili o asemenea suprasaturație, sub limita căreia, așteptînd chiar cîteva zile, cristalizarea spontană nu se produce. Acest aspect al curbelor justifică, după părerea lui Amsler, împărțirea domeniului de suprasaturație în zonele metastabilă și labilă, deși între ele, după cum rezultă din fig. 35, nu există o delimitare netă. La această concluzie au fost nevoiți să ajungă și alți cercetători [17, 18].

Astfel, cu toate că mulți cercetători recunosc existența „limitei" de metastabilitate, nu se poate considera ca definitiv rezolvată problema existenței ei reale, întrucît pînă în prezent nu există o justificare argumentată a acestei teorii și rămîn discutabile multe probleme și anume : unde este situată această limită pe diagrama echilibrului de faze, în ce măsură depinde ea de factori ca durata observației, intensitatea agitării soluției și altele. De aceea, despre deosebirea dintre starea metastabilă și cea labilă se poate vorbi doar în sensul că, pentru prima stare probabilitatea cristalizării spontane, în decursul

Scanned with OKEN Scanner

unei perioade de timp limitate este aproape nulă, iar pentru cea de a doua, ea este foarte mare.

Soluțiile suprasaturate prezintă un mare interes atît din punct de vedere teoretic cît și practic. Totuși, acestea nu sînt încă suficient studiate, ceea ce se explică prin greutățile întîmpinate la studierea experimentală a procesului de formare a fazei noi. Observația nemijlocită și numărarea germenilor practic nefiind posibile din cauza dimensiunilor deosebit de mici ale acestora și din cauza variației lor rapide cu timpul, schimbările care au loc în soluțiile suprasaturate pînă la începerea cristalizării vizibile, deocamdată se explică prin diferite ipoteze.

Există, de exemplu, ipoteza [19] că în timpul perioadei de inducție are loc creșterea continuă a numărului de centre de cristalizare, care ajunge la maximum la sfîrșitul acestei perioade și în continuare numărul germenilor nu mai crește, ci se observă doar creșterea dimensiunii lor.

Pe lîngă aceasta, există și o altă teorie, total deosebită [20], după care prin perioadă latentă de cristalizare se înțelege timpul în decursul căruia se separă o anumită cantitate de substanță, care poate fi determinată prin diferite metode fizico-chimice. În această accepțiune, sfîrșitul perioadei de inducție nu reprezintă un moment în care s-ar produce vreo schimbare deosebită în procesul de cristalizare.

Cea mai convingătoare pare a fi ipoteza lui V. G. Hlopin [21, 22] despre prezența în soluția suprasaturată, a unui număr mare de germeni submicroscopici care pînă la începerea cristalizării vizibile se află în echilibru cinetic cu soluția. Ceva mai tîrziu aceeași idee a fost enunțată și de I. I. Frenkel care a elaborat teoria fluctuațiilor heterofaze și a stărilor înainte de transformare [23, 24, 25]. El a ajuns la concluzia că germenii submicroscopici sînt prezenți nu numai în soluțiile suprasaturate, ci și în cele saturate.

Ipoteza lui Hlopin și-a găsit o strălucită confirmare în lucrările originale ale lui E. Pozner [26, 27]. Observațiile nefelometrice efectuate de către acest autor au arătat că soluțiile suprasaturate, din momentul în care apar, posedă un efect de difuziune a luminii, a cărei intensitate în decursul perioadei de inducție crește continuu. La sfîrșitul acestei perioade intensitatea de difuziune ajunge la maximum, după care scade pe măsura separării cristalelor și a limpezirii soluției. După părerea autorului, aceasta constituie dovada faptului că soluțiile suprasaturate reprezintă sisteme eterogene, iar perioada latentă de cristalizare reprezintă timpul în care are loc creșterea particulelor fazei disperse pînă cînd acestea își pierd stabilitatea cinetică. Faptul că variația intensității difuziunii cu tim-

Scanned with OKEN Scanner

pul, în primele etape ale perioadei de inducție se reprezintă printr-o curbă, iar în etapele ulterioare printr-o linie dreaptă, Pozner îl explică (din punctul de vedere al teoriei coagulării a lui Smoluhovski) prin trecerea fazei disperse de la starea polidispersă la cea monodispersă.

Ulterior, pe baza lucrărilor experimentale, cercetătorii [18, 28, 29] au ajuns de asemenea la concluzia că soluțiile suprasaturate reprezintă sisteme ultramicroeterogene, în care substanța se află într-o stare intermediară între cea de soluție ideală și cea de soluție coloidală. Cu mărirea suprasaturației crește brusc gradul de asociere a particulelor de substanță dizolvată și se formează pseudo-cristale de anumite dimensiuni. Aceste pseudocristale pot ajunge pînă la dimensiunile particulelor coloidale și constituie grupări cu un caracter mai mult statistic. Existența lor este scurtă, ele dezagregîndu-se sub acțiunea mișcărilor termice și, în același timp, apărînd în alte puncte ale soluției. Cu creșterea gradului de suprasaturație a soluției cresc și dimensiunile pseudo-cristalelor care, ajungînd la o anumită limită, încep să îndeplinească funcția de centre de cristalizare.

Reprezentarea soluților suprasaturate ca sisteme eterogene ne-a permis să interpretăm suficient de convingător rezultatele cercetărilor noastre asupra cristalizării în masă din soluții apoase [30, 31]. Astfel, se poate considera, cu un grad înalt de certitudine, că soluțiile suprasaturate conțin formațiuni cristaline — blocuri — iar aceste sisteme eterogene au, probabil, o compoziție polidispersă. Această concluzie este foarte importantă pentru înțelegerea, în continuare, a mecanismului de formare a germenilor, a creșterii lor, precum și a influenței diferiților factori asupra procesului de cristalizare.

Prima teorie care a descris cantitativ formarea germenilor cristalini este cea a lui M. Volmer [32,], dezvoltată de el într-o serie de lucrări și apoi generalizată într-o monografie [33]. Volmer, în lucrările sale, folosește larg teoria fluctuațiilor, elaborată de Smoluhovski și Enstein, precum și ipotezele termodinamice ale lui J. Gibbs [34].

Germenii cristalini apăruți, avînd dimensiuni deosebit de mici și, prin urmare, o suprafață specifică mare, se pot afla în echilibru, respectiv pot fi stabili, numai într-o soluție cu o concentrație mai ridicată de substanță decît cea corespunzătoare soluției saturate aflate în echilibru cu cristalele mari de substanță dizolvată. De aceea, noua fază cristalină poate apare doar în cazul unei oarecari suprasaturări a soluției, ceea ce este ușor de demonstrat.

Să examinăm transferul izoterm de la particula cu dimensiunea (sau diametrul r_1 la particula cu dimensiunea r_2 a unei cantități foarte mici de substanță, care în ce privește stările de echilibru nu poate modifica substanțial valorile r_1 și r_2.

Scanned with OKEN Scanner

Schimbarea volumului particulei dV va fi :

$$dV = d\left(\frac{4}{3}\pi r_1^3\right) = 4\pi r_1^2 dr_1 \qquad (4)$$

De unde

$$dr_1 = \frac{dV}{4\pi r_1^2}$$

Variaţia suprafeţei dF_1 a particulei cu dimensiunea r_1 va fi :

$$dF_1 = d(4\pi r_1^2) = 8\pi r_1 dr_1$$

Înlocuind în ultima ecuaţie valoarea lui dr_1 rezultă :

$$dF_1 = \frac{2dV}{r_1}$$

În mod analog se poate exprima creşterea suprafeţei dF_2 a particulei cu dimensiunea r_2 în cazul transferului de substanţă dV.

În total, modificarea suprafeţei ambelor particule este egală cu :

$$dF_1 - dF_2 = 2\,dV\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

La modificarea suprafeţei se efectuează un lucru mecanic A' al tensiunii superficiale σ egal cu :

$$A' = \sigma(dF_1 - dF_2) = \sigma\left[2\,dV\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)\right]$$

Să efectuăm acum transferul izoterm invers al substanţei de la particula cu dimensiunea r_2 la particula cu dimensiunea r_1 dar pe calea trecerii printr-o altă stare de agregare, prin dizolvare şi cristalizare.

Să admitem că concentraţia de echilibru a soluţiei cu particula r_1 este C_1 iar cu particula r_2 este C_2. Dizolvarea unui volum dV de particule r_2 în soluţia de concentraţie C_2 şi cristalizarea volumului dV din soluţia de concentraţie C_1 de particula r_1 nu modifică energia liberă a sistemului, deoarece în fiecare din aceste treceri potenţiale termodinamice ale cristalului şi ale soluţiei sînt egale între ele (se află în echilibru). Schimbarea concentraţiei C_2 şi a concentraţiei C_1 necesită însă efectuarea lucrului mecanic A''.

$$A'' = dV\frac{\rho}{M}RT\ln\frac{C_1}{C_2}$$

în care : ρ este densitatea substanţei ;
M — masa unui mol, g/mol ;
T — temperatura absolută ;
R — constanta gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

După acest proces ciclic sistemul ajunge la starea inițială, de aceea energia sa liberă nu s-a modificat și, prin urmare, $A' = A''$, respectiv :

$$\sigma 2\mathrm{d}V\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = \mathrm{d}V \frac{\sigma}{M} RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

sau

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{2\sigma M}{\rho RT}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \tag{5}$$

Pentru cristalele de dimensiuni macroscopice ordinul de mărime al lui r_1 și r_2 este același. De aceea, diferența din paranteză din expresia (5) este mică și deosebirea între C_1 și C_2 este nesesizabilă, întrucît mărimea tensiunii superioare σ este neînsemnată. Dacă r_1 este de ordinul de mărime al particulelor compuse din cîteva molecule sau ioni (respectiv, dimensiunea particulelor este mult mai mică decît dimensiunile obișnuite macroscopice r_2), mărimea $\frac{1}{r_2}$ poate fi neglijată. Atunci ecuația (5) se transformă în expresia lui Thomson :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\sigma M}{\rho r RT} \tag{6}$$

care stabilește relația dintre dimensiunea particulei (germenului) r și gradul necesar de suprasaturație $\frac{C}{C_0}$ pentru ca starea de echilibru să fie posibilă (C și C_0 reprezintă concentrația soluției suprasaturate respectiv a celei saturate).

Din ecuația (6) rezultă că, cu cît este mai mică dimensiunea r a germenului stabil * care se formează, cu atît este mai necesară o suprasaturație pentru existența lui.

Pînă cînd germenul ajunge la dimensiunea critică, creșterea sa este însoțită de mărirea energiei libere, deoarece la apariția și creșterea germenului se consumă lucru mecanic pentru crearea suprafeței de separare între faza nouă și cea veche, iar mărirea însăși a energiei libere este posibilă datorită fluctuațiilor.

Considerînd apariția germenilor cristalini stabili ca un fenomen de fluctuație, Volmer [33] obține următoarea expresie pentru determinarea vitezei lor de formare :

$$I = Ke^{-\frac{A}{kT}} \tag{7}$$

* Germenul stabil sau germenul cu dimensiunea critică reprezintă un cristal care, sub aspectul dimensiunilor sale se află în echilibru cu mediul, de aceea probabilitatea creșterii și cea a dizolvării sînt egale.

Scanned with OKEN Scanner

în care I este numărul germenilor aflați în echilibru care apar în unitatea de timp, în unitatea de volum de soluție ;
A — lucrul mecanic de formare a germenului ;
k — coeficient de proporționalitate ;
K — coeficient de proporționalitate.

Întrucît lucrul mecanic de formare a unui germene echilibrat este egal cu o treime din energia sa superficială liberă [34] pentru procesul de cristalizare se poate scrie :

$$A = \frac{1}{3} \sum F_i \sigma_i \qquad (8)$$

în care σ_i și F_i sînt energia specifică superficială respectiv aria feței i.

Din ecuația (8) rezultă că mărimea A este determinată de dimensiunea germenului aflat în echilibru care, la rîndul ei, depinde de suprasaturația soluției [v. ecuația (6)].

Cu ajutorul unor transformări simple ale ecuațiilor (6)—(8) obținem expresia desfășurată :

$$I = Ke^{-\frac{a\sigma^3 M^2 N}{3\varrho^2 (RT)^3 \ln^2 (C/C_0)}} = Ke^{-\frac{a_0}{T^3 \ln^2 (C/C_0)}} \qquad (9)$$

în care : N este numărul lui Avagadro ;
a — un coeficient care ține seama de relația dintre suprafața și forma cristalului.

După cum se vede din ecuația (9), probabilitatea formării germenilor crește neîntrerupt cu mărimea suprasaturației soluției. Caracterul acestei dependențe (fig. 36) pentru gradele de suprasaturație care prezintă importanță practică, arată că la suprasaturații mici mărimea I este practic nulă, apoi ea crește treptat și, în sfîrșit, la o anumită suprasaturație viteza de formare a germenilor se mărește brusc. Acest aspect al curbei teoretice coincide perfect cu cel al curbei construite pe baza datelor experimentale (v. fig. 35).

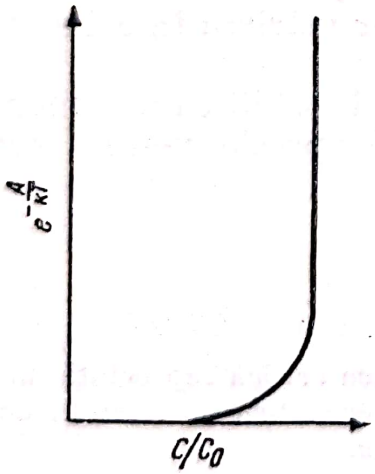


Fig. 36. Probabilitatea formării germenilor $e^{-\frac{A}{kT}}$ în funcție de gradul de suprasaturație a soluției C/C_0.

Scanned with OKEN Scanner

Deci, cu creşterea suprasaturaţiei soluţiei, cele mai stabile devin formaţiunile cristaline din ce în ce mai mici, ceea ce şi condiţionează creşterea vitezei de formare a germenilor.

În lucrările sale, Volmer nu examinează mecanismul de formare a germenilor. Această parte a teoriei a fost elaborată de către I. N. Stranski şi R. Kaişev [36] care au propus teoria cinetică moleculară de formare a germenilor cristalini. La baza ei stă ipoteza lui Gibbs asupra creşterii în salturi a cristalelor, spre deosebire de creşterea picăturilor izotrope. După părerea autorilor, procesul de formare a unui centru de cristalizare trece prin trei etape. La început, pentru viitorul germene este mai „convenabil" din punct de vedere energetic să crească într-o singură direcţie, — ca un lănţişor — apoi el creşte în două direcţii — ca nişte plăcuţe — iar după ce ajunge la o anumită mărime devine, tridimensional, respectiv spaţial.

Calculînd lucrul mecanic al proceselor elementare de asociere şi de dezlipire a particulelor componente, Stranski şi Kaişev ajung la următoarea expresie pentru viteza de formare a germenilor tridimensionali :

$$I = K' r_0 \left| a_3^2 e^{-\frac{A_2}{kT}} \right|^3 \cdot e^{-\frac{A_3}{kT}} \qquad (10)$$

în care : A_2 şi A_3 reprezintă lucrul mecanic de formare a germenilor bi-, respectiv tridimensionali ;

a_3 — lungimea muchiei cubului de germene.

Ecuaţia (10) s-a dedus pentru cristale cu reţea cubică simplă care s-au format din vaporii suprasaturanţi, însă, după părerea autorilor, ea este aplicabilă de asemenea pentru toate celelalte cazuri de formare a germenilor cristalini.

Se observă uşor că ecuaţia (10) se deosebeşte de ecuaţia lui Volmer (7) prin factorii suplimentari : $e^{-\frac{A_2}{kT}}$ şi a_3^2, dintre care primul ţine seama de probabilitatea formării germenilor bidimensionali. Apariţia acestui factor se datoreşte faptului că faza nouă care se formează posedă o anumită structură, din care motiv pentru creşterea germenului nu este suficient ca ionii (sau moleculele) să nimerească pe suprafaţa sa, ci este de asemenea necesară formarea acestei structuri. Factorul a_3^2 arată că probabilitatea formării germenului bidimensional pe una din feţele celui tridimensional este proporţională cu aria suprafeţei care serveşte ca suport pentru germenul bidimensional.

Verificarea experimentală nemijlocită a teoriei lui Volmer — Stranski este deosebit de grea, chiar şi din cauză că ambele ecuaţii conţin mărimi care deocamdată nu pot fi determinate (K, K', σ şi altele).

Scanned with OKEN Scanner

Analizînd ecuaţia lui Volmer, M. L. Cepeleveţki [20] a conchis că ea trebuie să cuprindă viscozitatea soluţiei μ şi poate fi transformată în felul următor :

$$i = K_1 e^{-\frac{K_2 \mu^2}{T^3 \lg (C/C_0)}}$$

Sensul fizic al mărimii μ din termenul exponenţial al ecuaţiei constă, după părerea autorului, în faptul că viscozitatea mediului împiedică egalizarea concentraţiilor în imediata apropiere a germenului format şi în toată masa soluţiei. Existenţa acestei diferenţe de concentraţie se datoreşte formării germenului, ceea ce duce la scăderea concentraţiei substanţei în zona care înconjoară germenul. În urma acestui fapt, aparent creşte dimensiunea necesară a germenilor aflaţi în echilibru şi scade viteza lor de formare.

În lucrările sale, Ia. I. Frenkel [23, 25] a ajuns de asemenea la concluzia că viscozitatea trebuie să fie inclusă în ecuaţia cinetică de formare a germenilor. El însă explică acest fapt nu prin viteza de egalizare a concentraţiilor, ci prin necesitatea de a ţine seama de influenţa ruperii moleculelor substanţei din faza mamă. Frenkel propune următoarea ecuaţie pentru viteza de formare a germenilor :

$$I = K'' e^{-\frac{U}{kT}} \cdot e^{-\frac{A}{kT}}$$

în care U este energia de activare, care depinde de viscozitatea dizolvantului μ sau de coeficientul de difuziune D.

Influenţa viscozităţii asupra cineticii de formare a germenilor la cristalizarea lichidelor şi topiturilor subrăcite este confirmată de o serie de lucrări experimentale [37, 38] şi este în suficientă măsură fundamentată teoretic întrucît, de exemplu, creşterea viscozităţii topiturii întradevăr trebuie să îngreuneze schimbul de molecule între faza mamă şi germenul în formare. Influenţa viscozităţii la cristalizarea din soluţii suprasaturate nu este încă lămurită în mod satisfăcător.

Întorcîndu-ne la mecanismul de formare a germenului cristalin trebuie să arătăm că de cea mai largă recunoaştere s-au bucurat ideile lui Stranski şi Kaişev, care privesc acest proces ca etape succesive de asociere la doi ioni (sau molecule) la trei, la patru ioni etc. pînă la formarea germenului cu dimensiune critică.

Frenkel [25] porneşte de la acelaşi mecanism de formare a germenilor, însă consideră că apariţia germenului tridimensional are loc fără o stratificare regulată, ci aproximativ în felul în care se formează picătura în echilibru cu vaporii suprasaturanţi. În acest sens el se referă la ipoteza lui Ostwald care, de exemplu, consideră că la subli-

Scanned with OKEN Scanner

mare moleculele vaporilor suprasaturanți mai întîi aceştia se condensează în picături şi de abia apoi cristalizează. Acest punct de vedere a fost adoptat mai tîrziu şi de alți autori [39, 40] şi a fost confirmat experimental în mod convingător [41, 42].

P. V. Gruşevițki [43], adoptînd schema de formare a germenilor în trepte, de la unidimensionali la bi- şi tridimensionali, consideră posibile asemenea căi ale procesului, prin care germenii unidimensionali se pot asocia între ei în bidimensionali, iar apoi în urma ciocnirii acestor formațiuni se unesc nemijlocit în germeni tridimensionali.

În sfîrşit, există păreri [2], după care formarea germenilor trebuie să aibă loc pe calea ciocnirii simultane a unui anumit număr de particule elementare, care au o energie cinetică redusă, suficientă totuşi pentru formarea cristalului cu dimensiune critică. Această ipoteză este puțin probabilă, întrucît calculele corespunzătoare arată [5, 44] că, pentru formarea unui asemenea germen este necesară asocierea cîtorva zeci şi chiar sute de mii de particule.

Deci, în ceea ce priveşte mecanismul de formare a germenilor, deocamdată nu există un punct de vedere unitar. Totuşi, nouă ni se pare că cea mai reală trebuie considerată ipoteza privind posibilitatea formării germenilor în urma agregării anumitor formațiuni cristaline-blocuri de diferite dimensiuni (germenii uni- şi bidimensionali, după terminologia lui Stranski). Într-adevăr, întrucît soluțiile suprasaturate reprezintă sisteme eterogene, este totdeauna posibil nu numai schimbul molecular între formațiunile cristaline instabile şi soluție, dar sînt posibile de asemenea întîlnirea şi asocierea acestor blocuri în urma mişcării lor termice, a atracției şi orientării lor reciproce. Raționamentul asupra posibilității existenței şi acțiunii acestor forțe de orientare nu este nou. Această idee aplicată cristalizării topiturilor a fost enunțată încă de către D. K. Cernov [45] şi ea rămîne pînă în prezent una din tezele de bază ale teoriei cristalizării metalelor [46, 47] şi a soluțiilor [48].

În afară de aceasta, conform teoriei cinetice-moleculare a lui Stranski şi Kaişev, probabilitatea asocierii unei molecule (sau a unui ion) la germenul submicroscopic (care nu şi-a atins încă mărimea germenului echilibrat) este egală cu probabilitatea dezlipirii unei molecule de pe suprafața sa, de aceea este greu de presupus că pe calea difuziunii moleculare aceste formațiuni submicroscopice pot creşte pînă la mărimea germenilor cristalini echilibrați. În primele etape ale creşterii, cel mai probabil pare să fie tocmai mecanismul de formare „prin blocuri" a germenilor stabili, respectiv în urma agregării formațiunilor pseudo-cristaline. Într-adevăr, chiar şi cu ocazia ciocnirii şi asocierii a numai două blocuri suficient de mari poate să se formeze o particulă cristalină, care în privința dimensiunilor sale este egală

Scanned with OKEN Scanner

sau chiar mai mare decît mărimea germenului echilibrat. În condiţiile soluţiei suprasaturate ea imediat începe să crească rapid (de acum pe seama difuziunii moleculare).

Este foarte probabil că prima etapă a apariţiei germenului stabil o constituie formarea unei particule în stare de gel de dimensiune critică (sau ceva mai mare), în care apoi are loc organizarea structurii caracteristice pentru substanţa respectivă.

Cu toate deosebirile în caracterul schemelor propuse pentru explicarea procesului, toate arată clar importanţa suprasaturaţiei (ca condiţie de stabilitate a germenilor cu o anumită dimensiune şi a frecvenţei de întîlnire a particulelor sau a blocurilor) şi a timpului (ca o condiţie de „acumulare" a întîlnirilor efective) în calitate de factori principali în procesul de formare a germenilor.

În continuare sînt examinaţi alţi cîţiva factori care exercită influenţă asupra stabilităţii soluţiilor suprasaturate, prin urmare asupra vitezei de formare a germenilor cristalini.

Influenţa proprietăţilor fizico-chimice ale substanţei

Capacitatea soluţiilor de a se păstra în stare suprasaturată fără cristalizare este determinată în mare măsură de natura chimică a substanţei dizolvate şi, în special de valenţa ionilor care compun sarea. Numeroase date experimentale au fost generalizate încă de către van't Hoff [49] ca regulă empirică : sărurile formează soluţii suprasaturate cu atît mai uşor cu cît este mai mare produsul valenţelor ionilor care o compun. Astfel, sărurile cu ioni monovalenţi de exemplu NaCl, KCl, $KClO_3$ etc.) pot forma soluţii doar cu suprasaturaţie redusă. Sărurile avînd produsul valenţelor egal cu doi [$K_2Cr_2O_7$, $Pb(NO_3)_2$] se caracterizează prin capacitatea de a forma soluţii cu un grad mai ridicat de suprasaturaţie. Soluţii suprasaturate şi mai stabile formează sărurile avînd produsul valenţelor egal cu patru ($CdSO_4$, $CaCrO_4$) etc.

Studiind stabilitatea soluţiilor suprasaturate în prezenţa cristalelor de însămînţare, V. M. Fischer [7] a confirmat regula lui van't Hoff pe exemple de cristalizare a 14 săruri. Cercetările lui Fischer au o mare importanţă pentru înţelegerea multor fenomene ale procesului de cristalizare în masă şi de aceea trebuie expuse mai amănunţit.

În soluţia suprasaturată a sării s-au introdus cîteva cristale din aceeaşi sare şi la temperatură constantă şi agitare intensivă, la intervale regulate de timp s-a măsurat concentraţia soluţiei, ceea ce a permis construirea curbei de reducere a suprasaturaţiei cu timpul, pentru fiecare experienţă. În urma experienţelor sa constatat că suprasaturaţia soluţiilor cu săruri monovalente, după adăugarea cristalelor de însămînţare scade foarte repede, independent de mărimea ei ini-

Scanned with OKEN Scanner

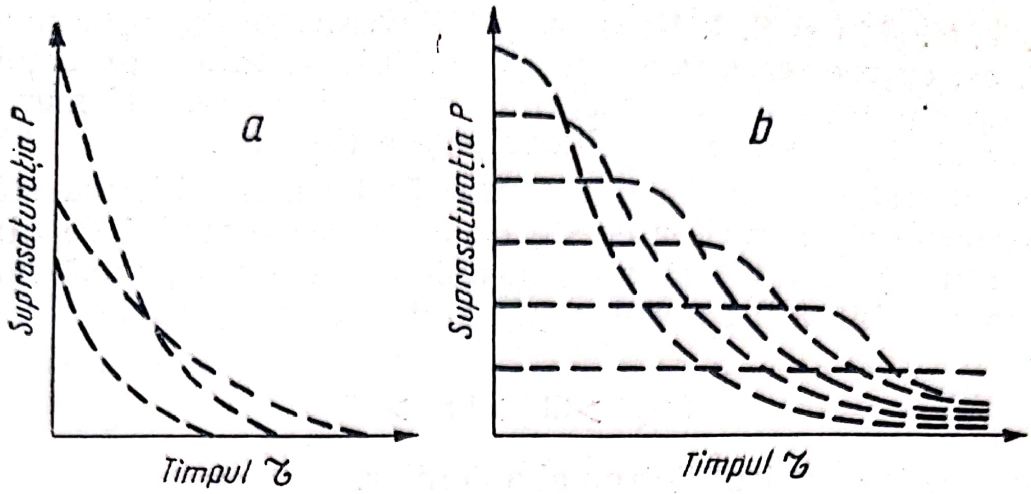


Fig. 37. Variația suprasaturației P cu timpul τ pentru soluțiile sărurilor monovalente *(a)* și bivalente *(b)*.

țială (fig. 37, *a*). După introducerea cristalelor de însămînțare în soluții de săruri, la care produsul valențelor este mai mare decît unu, suprasaturația nu se schimbă în decursul unui anumit interval de timp și numai după aceea începe o foarte rapidă cristalizare cu formarea unui mare număr de cristale separate din nou. Scăderea suprasaturației inițiale a soluției acestor săruri duce la faptul că perioada de inducție a cristalizării crește continuu. În final, la o anumită suprasaturație, specifică pentru sarea respectivă, nu mai are loc scăderea ei rapidă și curba se transformă într-o linie dreaptă, ușor înclinată față de axa absciselor (fig. 37, *b*).

Pe lîngă aceasta, la efectuarea experiențelor, Fischer a observat faptul că sărurile monovalente, care conțin apă de cristalizare, pot forma soluții suprasaturate, în mai mare măsură decît sărurile monovalente anhidre.

Din păcate, regula lui van't Hoff și lucrările lui Fischer au fost timp îndelungat uitate în mod nejustificat. Cercetările lor au fost continuate de curînd de către M. V. Tovbin și S. I. Krasnova [18, 28, 29] ale căror lucrări sînt consacrate studierii influenței diferiților factori asupra stabilității soluțiilor suprasaturate.

Din punct de vedere cantitativ, gradul de stabilitate a soluției susprasaturate se apreciază din mărimea suprasaturației maxime :

$$\varphi = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0}$$

în care : C este concentrația maximă posibilă a substanței în soluția suprasaturată metastabilă ;

C_0 — solubilitatea substanței la temperatura dată.

Scanned with OKEN Scanner

M. V. Tovbin și S. I. Krasnova au dovedit, pe un mare număr de săruri, că, cu creșterea valenței cationului și anionului stabilitatea soluțiilor suprasaturate ale sărurilor crește și că cea mai mare influență asupra stabilității o exercită valența cationului.

S-a constatat de asemenea faptul [28] că, stabilitatea soluțiilor suprasaturate ale sărurilor crește cu creșterea gradului de hidratare a anionului. A rezultat că așezînd anionii în ordine, după influența lor asupra stabilității soluțiilor suprasaturate ale sărurilor, se obține seria :

$$SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > I^-$$

ceea ce coincide cu șirul liotrop al anionilor.

Regulile obținute sînt deosebit de edificatoare. Hidratarea ionilor care, după cum se știe, crește cu micșorarea razei și cu mărirea sarcinii electrice [50], trebuie să împiedice asocierea ionilor cu ocazia formării germenilor cristalini. De aceea, cu cît mai înalt este gradul de hidratare (solvatare), cu atît mai greu se unesc particulele într-un germen și sarea respectivă formează soluții suprasaturate cu atît mai stabile.

Rezultatul hidratării ionilor este separarea unor săruri din soluții sub formă de cristalohidrați și se poate presupune că cu cît mai mare este gradul de hidratare al ionilor în soluție cu atît mai multe molecule de apă intră în cristalohidrat. Acest fapt poate explica regula stabilită prin experiențe de către Fischer, că sărurile monovalente care formează cristalohidrați, pot forma soluții mai suprasaturate în comparație cu sărurile monovalente anhidre. Cu aceasta, evident, se poate explica și faptul că unii cristalohidrați care conțin un număr mare de molecule de apă de hidratare [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și altele] nu cristalizează spontan.

Tot din acest punct de vedere se poate explica acțiunea de salifiere a unor substanțe (acid sulfuric, alcool) care, legînd moleculele de apă, reduc hidratarea ionilor, prin urmare și stabilitatea soluțiilor suprasaturate, provocînd cristalizarea lor.

Toate cele expuse permit ca regula lui van't Hoff să fie completată cu confruntările lui Fischer și să fie formulată sub un aspect mai general : *stabilitatea soluțiilor suprasaturate ale sărurilor crește cu mărirea produsului valențelor ionilor componenți, iar la aceeași valență — cu mărimea numărului de molecule ale apei de cristalizare care intră în compoziția lor.*

Asupra stabilității soluțiilor suprasaturate de săruri pot exercita influență și alți factori. Astfel, mărimea φ crește de obicei cu mărirea coeficientului de temperatură a solubilității f precum și cu mic-

Scanned with OKEN Scanner

șorarea valorii solubilității absolute a substanței C_0, ceea ce poate fi ilustrat cu exemplul întocmit după datele din [28], la 20 °C :

Sarea	f	C_0 mol/l	$C-C_0$ mol/l	φ
$NaNO_3$	0,00240	7,64	0,48	0,064
KCl	0,00306	4,03	0,39	0,095
KNO_3	0,0140	2,76	0,99	0,36
$KClO_3$	0,0150	0,58	0,24	0,41

Coeficientul de temperatură al solubilității se determină din ecuația :

$$f = \frac{d \ln C_0}{dT}$$

în care T este temperatura, în °K.

Soluțiile cu un grad deosebit de ridicat de suprasaturație sînt formate (în urma rezultatelor chimice) din substanțe greu solubile de tipul $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, PbI_2, $AgCrO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ etc. Excepții constituie AgCl, AgBr, TlI [Fischer V. M., Z. anorg. Chem., 145, 311 (1925)].

Stabilitatea soluțiilor suprasaturate poate depinde de asemenea de tipul rețelei cristaline a sării care se separă [28] ; cele mai stabile sînt soluțiile sărurilor care formează cristale cu un grad redus de simetrie (în singonie monoclinică sau triclinică), mai ușor cristalizează substanțele din singonia cubică.

Substanțele care formează mai multe modificații polimorfe sau cristalohidrați, pot da soluții puternic suprasaturate, deoarece la cristalizare ele formează mai întîi forma mai puțin stabilă, care apoi trece în alta mai stabilă *. Drept exemplu caracteristic poate servi azotatul de potasiu, sare monovalentă anhidră, ale cărei soluții suprasaturate prezintă o stabilitate neobișnuit de ridicată, deoarece KNO_3 poate exista în trei modificații diferite [18]. Un alt exemplu este clorura de magneziu care se poate separa din soluție cu 12, 8, 6, 4 și 2 molecule de apă de cristalizare, iar cristalohidratul $MgCl_2 \cdot 8H_2O$, la rîndul său, mai prezintă încă modificații α și β.

În literatura de specialitate se găsesc însă puține lucrări cu privire la determinarea valorii suprasaturației relative maxime φ pentru soluțiile diferitelor săruri. Cele mai complete, în această privință, sînt cercetările lui M. V. Tovbin și S. I. Krasnova [28, 29] precum și ale lui S. V. Gorbaciov și A. V. Slîkov [55]. Confruntarea datelor prezentate de acești autori și de alți cercetători arată că valorile lui φ

* Această succesiune este atît de generală, încît la timpul său a fost formulată de către Ostwald [11] sub forma cunoscutei „reguli a gradațiilor".

Scanned with OKEN Scanner

pentru aceleaşi săruri, într-o serie de cazuri, se deosebesc între ele în mod substanţial [55]. Acest fapt, probabil, se poate explica prin precizia diferită a metodei aplicate de diferiţi autori pentru determinarea începutului cristalizării.

Întrucît capacitatea substanţei de a forma soluţii suprasaturate influenţează în mod substanţial calitatea produsului în cazul cristalizării în masă, am clasificat sărurile anorganice după acest criteriu, împărţindu-le convenţional în 6 grupe (tabelul 2). Stabilitatea soluţiilor suprasaturate creşte de la grupa I-a către grupa a VI-a, iar în limitele fiecărei grupe în succesiunea înşiruirii sărurilor.

Tabelul 2

Clasificarea sărurilor anorganice după capacitatea lor de a forma soluţii suprasaturate (la 25°C) în moli de sare anhidră la 1 000 g apă.

Categoria	Sarea	Singonia	f	C_0	φ la 20°C după datele din [28]
Grupa I Săruri monovalente anhidre	NaCl	I	0,0003	6,15	
	KI	I	0,0024	8,96	0,029
	CsCl	I	0,0025	11,3	
	RbCl	I	0,0030	7,78	
	NH_4Br	I	0,0037	8,14	
	KBr	I	0,0037	5,80	0,056
	RbI	I	0,0039	7,70	
	RbBr	I	0,0043	7,01	
	NH_4Cl	I	0,0047	7,36	
	$NaNO_3$	III a	0,0040	10,8	0,064
	KCl	I	0,0036	4,82	0,095
	CsI	I	0,0093	3,30	
	$NaClO_3$	I	0,0051	9,94	
	$NaBrO_3$	I	0,0065	2,61	
	$NaNO_2$	IV	0,0031	12,48	
	NH_4NO_3	IV	0,0092	26,0	0 10
	$AgNO_3$	IV	0,0096	15,6	
	$CsNO_3$	III	0,0147	1,40	
	$KMnO_4$	IV	0,0102	0,52	
Grupa II Săruri bi- şi trivalente anhidre	K_2CrO_4	IV	0,0015	3,31	0,093
	Cs_2SO_4	IV	0,0013	5,02	
	$(NH_4)_2SO_4$	IV	0,0015	5,82	
	CdI_2	III a	0,0018	2,35	
	$(NH_4)_2HPO_4$	V	0,0037	5,45	
	Rb_2SO_4	IV	0,0045	1,90	
	$KHSO_4$	V,IV	0,0060	4,23	
	$(NH_4)_2CrO_4$	V	0,0061	2,43	
	$NaHCO_3$	V	0,0061	1,23	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2 (continuare)

Caracteristica	Sarea	Singonia	f	C_0	φ la 20 °C după datele din [28]
	$KHCO_3$	V	0,0069	3,62	
	$Pb(NO_3)_2$	I	0,0066	1,85	
	$K_2S_2O_5$	V	0,0089	2,19	
	$NH_4H_2PO_4$	II	0 0094	3,63	
	KH_2PO_4	IV	0 0093	1,88	
	$K_3Fe(CN)_6$	IV	0,0100	1,48	0,13
	NH_4HCO_3	IV	0,0109	3,03	
	KNO_3	III a, IV	0,0163	3,75	0,36
	K_2SO_4	IV, III	0,0068	0,69	0,37
	$Ba(NO_3)_2$	I	0,0112	0,40	0,40
	$KClO_3$	V	0,0105	0,67	0,41
	KIO_3	V	0,0103	0,43	
	$HgCl_2$	IV	0,0110	0,27	0,43
	$TlNO_3$	IV, I	0,0176	0,44	
Grupa III Săruri mono- și bivalente cristalohidrați (numărul moleculelor de apă cel mult 2)	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	V	0,0007	3,13	
	$LiCl \cdot H_2O$	I, II	0,0020	19,9	
	$NaI \cdot 2H_2O$	VI	0,0028	12,2	
	$NaClO_4 \cdot H_2O$	IV	0,0042	15,2	
	$K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$	V	0,0012	8,11	
	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	V	0,0036	7,25	
	$BaBr_2 \cdot 2H_2O$	V	0,0019	3,56	
	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	V	0,0032	1,78	
	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	IV	0,0066	5,68	
	$NaBr \cdot 2H_2O$	V	0,0098	9,19	
	$Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$	III	0,0098	3,12	
	$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	V	0,0088	1,25	
	$NaIO_3 \cdot H_2O$	—	0,0098	0,48	
Grupa IV Săruri bi- și multivalente cristalohidrați (numărul moleculelor de apă 3—4)	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	V	0,0119	0,67	0,54
	$K_2Cr_2O_7$	V, VI	0,0223	0,54	0,62
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	V	0,0021	5,09	
	$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	II	0,0033	3,83	
	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	—	0,0051	6,70	
Grupa V Săruri bi- și multivalente cristalohidrați (numărul moleculelor de apă peste 4).	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	VI	0,0082	1,42	1,50
	$YCl_3 \cdot 6H_2O$	IV	0,0004	4,06	
	$SmCl_3 \cdot 6H_2O$	V	0,0005	3,66	
	$NdCl_3 \cdot 6H_2O$	IV, V	0,0007	3,94	
	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	V	0,0010	5,85	
	$MgBr_2 \cdot 6H_2O$	V	0,0012	5,61	
	$SrI_2 \cdot 6H_2O$	III a	0,0016	5,30	
	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	V	0,0025	4,90	
	$SrBr_2 \cdot 6H_2O$	III a	0,0038	4,32	
	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	III a	0,0045	3,50	
	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	—	0,0049	5,47	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2 (continuare)

Caracteristica	Sarea	Singonia	f	C_0	φ la 20 °C după datele din [28]
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	V	0,0052	4,33	
	$CoBr_2 \cdot 6H_2O$	III a	0,0055	5,45	
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	V	0,0059	5,62	
	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	IV, V	0,0062	3,03	
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	V	0,0067	2,51	
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	II	0,0063	6,72	
	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	IV	0,0065	3,24	
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	V	0,0074	5,08	
	$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	III a	0,0082	7,66	
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	V	0,0093	1,95	
	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	V	0,0083	0,88	
	$Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	IV	0,0044	3,62	
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	III a	0,0175	0,86	
	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	V	0,0434	0,85	
Grupa VI Săruri cristalohidraţi — care în mod spontan nu cristalizează	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2C$	VI	0,0098	8,03	
	$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2C$	V	0,0012	3,71	
	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	V	0,0038	6,13	
	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	V	0,0072	8,41	
	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	—	0,0077	4,83	
	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	III a	0,0008	3,46	
	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	—	0,0065	6,12	
	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	III a	0,0105	7,46	
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	IV	0,0057	3,56	
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	—	0,0061	2,61	
	$MgI_2 \cdot 8H_2O$	—	0,0046	5,30	
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	V	0,0054	3,60	
	$Na_2S \cdot 9H_2O$	II	0,0114	2,32	
	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	V	0,0282	2,74	
	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	V	0,0184	0,16	
	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	I	0,0149	0,36	
	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	I	0,0164	0,36	
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	V	0,0047	1,12	

Observaţie. În coloana singonia s-au adoptat următoarele notaţii pentru sistemele cristalografice : I — cubic, II — tetragonal, III — hexagonal, III a — trigonal, IV — rombic, V — monoclinic, VI — triclinic.

La baza acestei clasificări stă regula formulată mai înainte cu privire la influenţa produsului valenţei ionilor care compun sarea asupra suprasaturaţiei soluţiilor, iar în cazul aceleiaşi valenţe, a creşterii numărului de molecule de apă de cristalizare. S-a ţinut seama de coeficientul de temperatură al solubilităţii f, de mărimea solubilităţii absolute a sării C_0, de tipul reţelei cristaline a substanţei şi de capacitatea de a forma modificaţii polimorfe sau hidraţi cu un conţinut variat de apă de cristalizare. Au fost luate în consideraţie

Scanned with OKEN Scanner

de asemenea valorile numerice existente în literatura de specialitate a mărimii φ pentru soluțiile unor săruri.

Valorile $f = \frac{d \lg C_0}{dT}$ și C_0 prezentate în tabelul 2 sînt luate din lucrarea lui A. N. Kirghinţev, A. V. Lukianov [(J.N.H. **12**, fasc. 8, 2032) (1967)], iar parțial sînt calculate pe baza datelor din manuale *.

În prima grupă din tabelul 2 intră sărurile monovalente anhidre, în principal din singonia cubică. În această grupă cea mai puternică tendință de a forma soluții suprasaturate o are $KMnO_4$, deoarece el cristalizează în sistemul monoclinic și are cea mai mică valoare absolută a mărimii $C_0 = 0{,}52$.

Valoarea mai ridicată a mărimii $\varphi = 0{,}10$ pentru soluțiile de NH_4NO_3 se explică prin existența cîtorva modificații polimorfe a sării (II, IIIa, IV—α, IV—β). Valoarea mare $\varphi = 0{,}095$ pentru KCl se poate explica, probabil, prin precizia determinării acestei mărimi de către autorii respectivi [28]. Se pare că este mai corectă valoarea $\varphi = 0{,}04$—$0{,}05$, obținută pentru soluțiile KCl de către Neels [59].

Grupa a doua cuprinde, pe lîngă sărurile bi- și trivalente, cîteva săruri monovalente ($KNlO_3$, $KClO_3$, KIO_3, $TlNO_3$), ale căror soluții posedă o stabilitate mai ridicată. Pentru KNO_3 aceasta se explică prin existența a două modificații polimorfe (III a și IV) și prin valoarea mare a lui $f = 0{,}0163$; pentru $KClO_3$, KIO_3 și $TlNO_3$, prin solubilitatea lor redusă ($C_0 = 0{,}67$—$0{,}44$). Soluțiile de $TlNO_3$ se caracterizează, după cît se pare, printr-o suprasaturație deosebit de ridicată, deoarece această sare formează cîteva modificații polimorfe (I—α, IIIa—β, III și IV—γ) și la o valoare mică a lui $C_0 = 0{,}44$, are valoarea lui $f = 0{,}0176$ relativ mare.

Valorile ridicate ale lui φ pentru $AgCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ și K_2SO_4 se explică prin solubilitatea relativ redusă a acestor săruri ; în plus, sulfatul de potasiu cristalizează în două sisteme cristalografice (IV și III).

În grupa a treia pot avea o stabilitate mai ridicată soluțiile de $NaIO_3 \cdot H_2O$, care prezintă valoarea cea mai mare a lui $f = 0{,}098$ la valoarea minimă pentru $C_0 = 0{,}48$.

În grupa a patra sarea anhidră bivalentă $K_2Cr_2O_7$, care cristalizează în două modificații (V și VI) are o solubilitate redusă ($C_0 = 0{,}54$) și o valoare mare a lui $f = 0{,}0223$, reprezintă o excepție. $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ de asemenea se caracterizează printr-o solubilitate redusă, $C_0 = 0{,}67$ și prin valoarea mare a lui $f = 0{,}0119$.

---

* Spravocinik po rostvorimosti, tom I kniga 1, izd. A.N. S.S.S.R. 1961, tom. I, kniga 2, A.N. S.S.S.R. 1962, Spravocinik po rostvorimosti solevâh sistem, tom III, Goshimizdat 1961, tom IV Goshimizdat 1963, Spravocinik himika tom III, Izd. Himia 1965.

Scanned with OKEN Scanner

În grupa a cincea cele mai stabile vor fi, desigur, soluțiile de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, întrucît ele se caracterizează prin valori mici a lui C_0.

În grupa a șasea intră sărurile — cristalohidrați — care nu cristalizează spontan la nici un fel de suprasaturație. Pentru unele din aceste săruri ca : $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ asemenea date se găsesc în literatura de specialitate [28, 55], pentru altele ca : $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ datele au fost obținute de noi pe cale experimentală.

În tabelul 2 nu sînt incluse sărurile puțin solubile de tipul $BaSO_4$, AgCl și altele, care se formează numai în urma reacțiilor chimice ; pentru obținerea lor nu se folosesc metodele obișnuite de cristalizare (izohidrică sau izotermă).

Se înțelege că clasificarea sărurilor prezentată în tabelul 2 este într-un anumit sens convențională. Pentru a obține date mai exacte ar trebui să se determine în aceleași condiții suprasaturația relativă maximă pentru soluțiile tuturor sărurilor indicate. Trebuie de asemenea avut în vedere că clasificarea prezentată se referă la soluțiile sărurilor pure. Soluțiile industriale în schimb conțin adesea substanțe (impurități) care pot influența gradul real de suprasaturație.

În afară de aceasta, trebuie arătat că natura dizolvantului influențează de asemenea mărimea posibilă a suprasaturației. Astfel, s-a demonstrat [28] că pe măsura micșorării constantei dielectrice a dizolvantului scade și stabilitatea soluțiilor suprasaturate.

Pentru soluțiile suprasaturate ale substanțelor organice, după cît se pare, se poate considera certă creșterea stabilității lor pe măsura creșterii complexității compoziției și a masei moleculare a substanței dizolvate. În special, este cunoscută capacitatea soluțiilor apoase de zaharoză $C_{12}H_{22}O_{11}$ de a păstra un timp nelimitat un grad înalt de suprasaturație.

Influența suprasaturației

După cum rezultă din ecuația (9), gradul de suprasaturație al soluției C/C_0 exercită o influență hotărîtoare asupra vitezei de formare a germenilor. Această dependență prezentată grafic în fig. 36, a fost analizată în mod amănunțit (v. p. 61).

Întrucît ecuația (9) reprezintă o relație exponențială complicată a mărimii I în funcție de un mare număr de factori, unii autori [51, 52] propun înlocuirea ei, în limitele variației suprasaturației importante, practic cu o expresie mai simplă :

$$I = K''(C - C_0)^m$$

Scanned with OKEN Scanner

în care K'' și m sînt constante care depind de proprietățile fizico-chimice ale substanței dizolvate și ale dizolvantului.

Ecuația aceasta exprimă mai clar variația vitezei de formare a germenilor cristalini cu factorul de bază — suprasaturația soluției. Conform datelor experimentale existente mărimea m din această ecuație are valorile 3,5—4,0.

Influența temperaturii

Din ecuația (9) rezultă că viteza de formare a germenilor trebuie să crească brusc cu ridicarea temperaturii. Această dependență dedusă teoretic este confirmată calitativ din plin pe cale experimentală. Astfel, lucrările experimentale au arătat că, cu ridicarea temperaturii, perioada de inducție a cristalizării soluțiilor se scurtează brusc [20, 53, 54] sau se micșorează suprasaturația necesară pentru începerea cristalizării [18, 28, 55, 56].

Se poate presupune că ridicarea temperaturii face să crească viteza de formare a germenilor cristalini nu numai datorită micșorării dimensiunii lor critice [v. ecuația (4)], dar după cît se pare, și în urma reducerii hidratării ionilor [7, 57], ceea ce ușurează asocierea lor în germeni. Drept dovadă indirectă a acestui fapt servește reducerea conținutului apei de cristalizare în compoziția sării separate, pe măsura ridicării temperaturii de cristalizare.

Este de asemenea posibil ca odată cu ridicarea temperaturii să scadă tensiunea superficială σ între soluție și germenul care se formează și, prin urmare, se micșorează lucrul mecanic necesar pentru formarea lui.

Influența impurităților solubile

Impuritățile aflate în soluție pot influența în mod diferit viteza de formare a centrelor de cristalizare : unele o măresc puternic, altele, dimpotrivă, favorizează micșorarea ei.

Astfel, introducînd în soluția de bicarbonat de sodiu adaosuri ca NaCl, $NaNO_3$ și Na_2SO_4, perioada de inducție a cristalizării $NaHCO_3$ se scurtează în mod substanțial [17]. O influență asemănătoare exercită și cantități mici de Na_2SO_4 adăugate la soluții de $Na_2C_2O_4$, precum și impuritățile de $NaNO_3$, Na_2CO_3 și altele la cristalizarea picratului de sodiu [7]. Cristalizarea siropului de xiloză se accelerează în mod substanțial în cazul adăugării în soluție a acetatului sau formiatului de calciu de 0,5% concentrație [58].

Scanned with OKEN Scanner

Se poate presupune că sărurile care se adaugă soluției se hidratează și prin aceasta reduc gradul de hidratare al substanței de bază și, prin urmare, stabilitatea soluțiilor suprasaturate.

Pe de altă parte, există exemple în care impuritățile au acțiune contrară. Astfel, în cercetările sale minuțios efectuate, Neels [59] a arătat că ionii Pb^{2+}, Na^{+} și SO_4^{2-} și Mg^{2+} prezenți în soluțiile de clorură de potasiu micșorează în mod substanțial viteza de formare a germenilor cristalini. Acest rezultat a fost explicat prin faptul că apariția germenilor se complică prin formarea cristalelor mixte și a sărurilor duble.

O stabilitate deosebită a soluțiilor suprasaturate este conferită de adaosuri de substanțe superficial active. De exemplu, introducerea în soluții de $PbCl_2$ a unei cantități de 0,5 pînă la 2% dextrină împiedică cristalizarea, chiar dacă soluția are suprasaturație de 100—150% [60]. Adăugarea în soluții de PbI_2 a agar-agar-ului permite să se mențină aceste soluții fără cristalizare chiar la suprasaturație de 300%. Colorantul Roșu de Congo (indicele de culoare nr. 370) îngreunează cristalizarea carbonatului de calciu [61].

Majoritatea autorilor [62, 63] consideră că acțiunea impurităților superficial active este legată de absorbția lor pe suprafața germenilor submicroscopici, ceea ce împiedică creșterea în continuare a germenilor. Este de asemenea posibil ca substanțele superficial active să modifice mărimea tensiunii superficiale σ între soluție și suprafața germenului, mărind lucrul mecanic de formare a germenului.

Influența agitării soluției

Ecuația teoretică (9) prezentată mai înainte nu include nici pe departe toți factorii care, după cum arată practica, pot influența viteza de formare a germenilor. Din acești factori fac parte în primul rînd intensitatea agitării soluției și alte acțiuni mecanice, prezența în soluție a unei suprafețe cristaline formate etc.

Agitarea, scuturarea și alte operații mecanice, precum și oscilațiile ultrasunetului măresc în mod considerabil viteza de formare a germenilor cristalini în soluțiile suprasaturate sau în lichidele subrăcite.

Acest fenomen a fost arătat pentru prima oară, după cît se pare în anul 1788 de către Blagden care a observat că frecarea cu ceară a pereților vasului sub apă, însoțită de un sunet corespunzător, constituie cel mai bun mijloc pentru a provoca cristalizarea apei subrăcite. Pentru prima oară D. K. Cernov [45, 64], a observat influența exercitată de mișcarea metalului lichid în obținerea unei structuri microcristaline a lingourilor.

Scanned with OKEN Scanner

Cele mai complete lucrări în domeniul soluțiilor suprasaturate se pot considera cele ale lui Miers și ale colaboratorilor săi [12—14], precum și ale altor autori [15—63]. Ei au arătat că suprasaturația la care începe cristalizarea este cu atît mai redusă cu cît mai energică este acțiunea mecanică asupra soluției (intensitatea scuturării, intensitatea lovirii unei bare călite pe o plăcuță din oțel cufundată în soluție etc.).

Prin cercetări ulterioare s-a stabilit că formarea germenilor este favorizată nu numai de către agitarea [66—68] sau scuturarea energică [69], dar chiar și de către o mișcare relativ slabă a soluției suprasaturate [13, 70] sau a lichidului subrăcit [5, 71].

Prin numeroase lucrări experimentale s-a stabilit de asemenea că la cristalizarea soluțiilor și topiturilor în cîmpul de acțiune al sunetului [72] sau al ultrasunetului [73—80] viteza de formare a germenilor crește de sute și de mii de ori, iar cu creșterea intensității oscilațiilor se micșorează gradul de suprasaturație necesar pentru începerea cristalizării [81].

În prezent nu există o teorie general recunoscută pentru lămurirea influenței mișcării mediului asupra formării germenilor. Considerațiile asupra faptului că acțiunea mecanică transmite soluției suprasaturate cantitatea de energie suplimentară, necesară formării fazei noi [82] nu prea lămuresc mare lucru. Într-adevăr, faptul binecunoscut al apariției cristalelor în mediul liniștit atestă în primul rînd o redistribuire a energiei în diferite zone ale mediului și nu o oarecare valoare a mărimii ei totale care se transmite soluției.

Sînt de asemenea puțin convingătoare ipotezele [43, 81] asupra faptului că la amestecare, fluctuațiile de concentrație, de temperatură, de densitate în microzonele mediului capătă o amploare mare, în urma cărui fapt se accelerează formarea germenilor cristalini stabili. Într-adevăr, este greu de presupus că cu astfel de metode relativ grosolane, cum sînt agitarea sau scuturarea, se poate acționa asupra mișcării de ordin molecular.

Cercetările intense efectuate de noi [30, 31] ne permit să prezentăm cea mai convingătoare, după părerea noastră, explicație, pornind de la reprezentarea soluțiilor suprasaturate ca sisteme microeterogene. În asemenea sisteme germenii submicroscopici, chiar la o mișcare slabă a mediului, pot căpăta viteze care, sub aspectul inerției, se deosebesc de viteza soluției înconjurătoare și prin aceasta pot accelera creșterea lor pînă la dimensiunile germenilor stabili. Această accelerare a creșterii poate avea loc atît datorită ciocnirii microgermenilor între ei, cît și datorită ieșirii (aruncării) germenilor microscopici din zonele mediului mamă, sărăcite și încălzite în urma formării lor, în zonele mai bogate și mai reci.

Scanned with OKEN Scanner

Explicația propusă de noi a fost confirmată ulterior de lucrările privind influența mișcării mediului asupra condensării vaporilor [83] și a cristalizării topiturilor [84]. Studierea condensării vaporilor este deosebit de semnificativă datorită faptului că în acest caz se exclude rolul mișcării ca distrugător al unor legături în interiorul mediului (care pot fi presupuse existente în topituri și în soluții).

„Factorul mecanic" examinat mai înainte are o importanță cu totul deosebită în practica cristalizării în masă, nu numai pentru că în majoritatea aparatelor industriale procesul se realizează cu soluția în mișcare, dar și din cauză că acest factor este unul din puținii cu ajutorul cărora se poate modifica ușor calitatea produsului obținut.

Influența suprafeței cristaline formate

Acestui factor în tehnica de cristalizare în masă i se acordă o atenție relativ redusă, dar de fapt acesta are o mare influență asupra vitezei de formare a germenilor.

Acest lucru a fost observat de către T. E. Lovitz [85], care a arătat încă în anul 1798 că introducerea în soluție suprasaturată a unui cristal din aceeași substanță duce la cristalizarea imediată, în timp ce cristalele altor substanțe nu exercită o asemenea influență. Mai tîrziu a fost demonstrată influența similară a substanțelor izomorfe.

O acțiune deosebit de puternică exercită asupra soluțiilor suprasaturate cristalele în mișcare. Astfel, la creșterea monocristalelor prin metoda cristalului în rotație în soluția suprasaturată se observă [48] că, creșterea vitezei de rotație peste o anumită limită provoacă unui mare număr de germeni noi (cristale „parazite"), care apar în imediata apropiere a suprafeței cristalului în creștere, iar în continuare formarea lor se desfășoară sub un aspect de avalanșă, cuprinzînd întregul volum al soluției. Este bine cunoscut faptul [86, 87], că, un singur cristal, prin cădere într-o soluție suprasaturată, lasă o urmă sub forma unor cristale foarte mici, amintind deplasarea cometei.

Această acțiune a cristalelor nu poate fi explicată numai prin mișcarea mecanică a soluției (v. paragraful anterior). Într-adevăr, Fischer, de exemplu, a arătat [7] că, la o agitare intensă, soluțiile cu un anumit grad de suprasaturație pot fi păstrate fără cristalizare timp de 1—3 ore, pe cînd adăugarea a 10—15 cristale mici provoacă cristalizarea rapidă chiar în soluții avînd o suprasaturație considerabil mai redusă. În schimb, introducerea în locul cristalelor de însămînțare a nisipului de cuarț, nu mai influențează viteza de separare a sării.

Experiențe interesante au fost efectuate de către Powers [88] cu soluțiile de zaharoză, care se pot suprasatura puternic. Rotind un

Scanned with OKEN Scanner

cristal de zaharoză cu viteză mare, autorul, practic a reușit să provoace formarea germenilor cristalini în soluția saturată ; în schimb, în cazul rotirii unui model de sticlă similar cristalului respectiv, același efect a fost obținut doar la un grad de suprasaturație a soluției egal cu 1,2. Ulterior, au fost obținute rezultate similare de alți autori [89] la creșterea monocristalelor de $(NH_4)H_2PO_4$ și $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, respectiv înlocuind cristalul în rotație cu modelul lui din plexiglas, pentru formarea cristalelor „parazite" ; în acest caz este necesar ca soluția să aibă un grad considerabil mai mare de suprasaturație.

Deci, prezența unei suprafețe cristaline formate într-o soluție suprasaturată constituie un factor de sine stătător care favorizează mărirea vitezei de formare a germenilor cu atît mai mult cu cît deplasarea soluției față de suprafața cristalului este mai intensă. Aceasta se explică prin faptul că introducerea cristalului de însămînțare în soluție, cu scopul de a mări dimensiunea cristalelor ce se obțin în procesul de cristalizare în masă, nu are totdeauna efectul necesar și adesea, în cazul unor compoziții mai complexe ale sărurilor [89], duce la rezultate contrare : formarea unui produs cu cristale mici.

Pînă în prezent nu există un punct de vedere unitar pentru explicarea mecanismului de acțiune a suprafeței cristaline asupra vitezei de formare a germenilor în soluțiile suprasaturate. Dintre multiplele explicații date, ne oprim numai la două. Unii autori [19, 90], consideră cristalizarea soluțiilor drept un proces catalitic, presupunînd că viteza de separare a sării se limitează la procesul de deshidratare a substanței dizolvate. De aceea, introducerea unei suprafețe cristaline formate, care în acest caz servește drept catalizator, accelerează acest proces, favorizînd formarea germenilor și creșterea lor în continuare.

Cea mai convingătoare ni se pare explicația lui Gyulai [91—93] care consideră că, datorită acțiunii de orientare a suprafeței cristalelor heteropolare, ionii aflați în soluție, împreună cu învelișul lor hidratat, sînt atrași de către aceasta. Aceste învelișuri nu permit așezarea imediată a ionilor în rețeaua cristalină a cristalului, de aceea pe suprafața lui, sub influența forțelor ionice, se formează un strat semiregulat de ioni, a căror concentrație este considerabil mai ridicată decît în soluție. La primul strat se atașează al doilea strat de ioni, și mai puțin organizat, apoi al treilea etc. Ca rezultat, în apropierea suprafeței cristalului se formează un strat de tranziție care cuprinde o mulțime de straturi ionice. În cazul mișcării soluției acest strat parțial organizat poate să fie distrus („spălat") favorizînd formarea de noi germeni cristalini.

Scanned with OKEN Scanner

Presupunerile lui Gyulai au căpătat suficiente confirmări. Astfel, s-a dovedit pe cale experimentală că în apropierea suprafeţei cristalului în creştere concentraţia substanţei în soluţie este mai ridicată decît în masa ei de bază [94], ceea ce a fost confirmat şi de creşterea „în blocuri" a cristalelor [31, 67], în urma asocierii formaţiunilor cristaline — blocurilor de dimensiune mai mare sau mai mică. Formarea germenilor „paraziţi" în apropierea cristalului în rotaţie [89] argumentează de asemenea în favoarea ipotezei lui Gyulai.

Influenţa impurităţilor insolubile

Impurităţile mecanice şi pereţii aparatului pot, într-o serie de cazuri să influenţeze viteza de formare a germenilor. În bibliografie [6, 9, 95], ne-am referit la lucrările consacrate elucidării rolului pereţilor şi al particulelor solide asupra procesului de cristalizare (în principal a topiturilor). Cercetările efectuate arată că purificarea minuţioasă a soluţiilor apoase şi a topiturilor de impurităţile mecanice, duce, de regulă, la creşterea capacităţii lor de a fi suprasaturate sau subrăcite.

Unii autori [25, 44] tratează această problemă exclusiv din punct de vedere termodinamic, folosind teoria lui Gibbs despre energia suprafeţei de separare a trei faze care se află în contact. Ei consideră că în cazurile în care unghiul de contact între precipitatul cristalin şi suprafaţa particulei solide (ceea ce corespunde unghiului limită de umectare pentru sistemul lichid — solid) este mai mic decît 180°, lucrul mecanic de formare a germenului cristalin pe impurităţi este mai mic decît cel de formare a germenului în masa soluţiei şi, prin urmare, impurităţile mecanice vor mări probabilitatea de formare a germenilor.

În unele cazuri se propune o explicaţie bazată pe corespondenţa dintre substanţa care cristalizează şi impurităţi, sub aspect dimensional şi de orientare [47]. Pentru aceasta se ţine seama de faptul că particulele unor substanţe au capacitatea să exercite asupra soluţiilor suprasaturate aceeaşi influenţă ca şi cristalele de însămînţare. Dintre acestea fac parte substanţele izomorfe cu sarea care cristalizează, precum şi particulele substanţelor care nu sînt izomorfe, dar au o structură similară şi parametrii reţelei cristaline aproximativ egali [96].

A fost propusă de asemenea, ipoteza „contactului molecular" [37], presupunînd existenţa capacităţii particulelor de a adsorbi pe suprafaţa lor ionii sau moleculele sării care cristalizează, mărind prin aceasta concentraţia lor locală.

Scanned with OKEN Scanner

Un anumit rol în stimularea formării centrelor de cristalizare pot avea microcrăpăturile și adînciturile pe suprafața particulelor străine și pe pereții aparatelor. În acest caz se micșorează în mod considerabil mărimea suprafeței germenului echilibrat, prin urmare și lucrul mecanic pentru formarea lui [97].

În practica industrială acțiunea acceleratoare a impurităților asupra procesului de formare a germenilor se folosește pentru modificarea structurii metalelor și aliajelor, respectiv pentru a le imprima o structură microcristalină. Aceasta se realizează prin introducerea unor adaosuri speciale (modificatori) [98—100]. Astfel, impuritățile insolubile pot exercita o influență considerabilă asupra mărimii suprasaturației la care începe cristalizarea soluțiilor. Influența acestui factor este deosebit de mare la funcționarea cristalizoarelor de tip deschis, în care de obicei are loc amorsarea cristalizării cu particule de substanță ce cad sub formă de pulbere din atmosfera încăperilor industriale.

Influența altor factori

Cîmpul electric aplicat asupra topiturii sau soluției suprasaturate, într-o serie de cazuri mărește viteza de formare a germenilor. V. Kondoguri [101] a observat acest fenomen la cristalizarea salolului și a piperinei. Ulterior, alți autori au stabilit că sub acțiunea cîmpului electric numărul centrelor de cristalizare în topiturile subrăcite [102, 103] și în soluțiile suprasaturate [104—108] crește brusc.

S-a stabilit [107] că sub acțiunea cîmpului electric viteza de formare a germenilor, în soluțiile unor asemenea substanțe ca NH_4Cl sau NH_4Br, crește brusc (proporțional cu suprasaturația și cu pătratul intensității cîmpului), pentru alte substanțe (NaCl, KCl, KI) se manifestă mai puțin puternic sau foarte slab (CdI_2), iar asupra unor soluții cîmpul electric în general nu exercită nici un fel de influență ($NiSO_4$, $CuSO_4$), exact la fel, ca și asupra unor topituri subrăcite (azobenzen, difenilamină, betol, antipirină) [109, 110].

În literatura de specialitate [111, 112] sînt prezentate date asupra creșterii bruște a vitezei de formare a centrelor de cristalizare sub acțiunea descărcărilor electrice de înaltă tensiune, iar pentru unele substanțe (NaCl, NH_4Cl) s-au constatat deosebiri substanțiale în acțiunea sarcinilor electrice pozitive respectiv negative.

Întrucît în prezent studierea influenței cîmpului electric este abia la început, nu este încă momentul să se vorbească despre mecanismul acțiunii lui asupra topiturilor și soluțiilor suprasaturate. Se emit doar unele ipoteze ; astfel, Frenkel presupune că sub acțiunea cîmpului electric se modifică probabilitatea polimerizării moleculelor.

Scanned with OKEN Scanner

Este posibilă și micșorarea energiei de activare a formării germenilor [106].

După părerea altor autori [6], moleculele (în special cele complexe) pot fi considerate ca dipoli, care în cîmpul electric se polarizează și, în final, se orientează într-un anumit fel, provocînd creșterea vitezei de formare a germenilor. S-a emis ipoteza [104, 105] că acestă acțiune este cauzată de particule extrem de mici ale substanței în cristalizare, care întotdeauna se găsesc în atmosfera încăperilor de lucru și care nimeresc pe suprafața soluției. Aceste particule, deplasîndu-se sub acțiunea cîmpului electric de-a lungul liniilor sale de forță, ajung în soluție.

Cîmpul magnetic poate, de asemenea, să mărească viteza de apariție a germenilor. Astfel, la cristalizarea piperinei s-a observat [101] că sub acțiunea cîmpului magnetic numărul de germeni se mărește de multe ori, crescînd aproximativ proporțional cu intensitatea cîmpului. Rezultate asemănătoare au fost obținute și în lucrările privind cristalizarea azobenzenului, difenilaminei, betolului [113—115] și a acidului tartric [116].

Acțiunea cîmpului magnetic se presupune a fi corelată sau de micșorarea energiei de activare în funcție de mărimea lucrului mecanic necesar pentru rotirea moleculei în cîmpul magnetic [114] sau de micșorarea lucrului mecanic de formare a germenului cu dimensiuni critice [116].

Iradierea radioactivă scade stabilitatea topiturilor subrăcite și a soluțiilor suprasaturate.

S-a constatat [117—119] că, sub acțiunea iradierii crește substanțial viteza de formare a germenilor în piperină, în salol, în *p*-diclorbenzen și în sulf. Iradierea cu raze a *p*-diclorbenzenului subrăcit [120] scade subrăcirea lui maximă posibilă de la 16—25 °C la 7—12 °C, dacă puterea dozei de expunere a iradierii este 0,43 radiații/s. Creșterea puterii de iradiere pînă la 2 radiații/s nu influențează în continuare asupra scăderii subrăcirii.

Există informații [121, 122] asupra faptului că iradierea cu elemente radioactive mărește viteza de formare a germenilor în soluția suprasaturată de sulfat de potasiu. În acest caz se presupune [122] că particulele încărcate cu electricitate, emise de substanța radioactivă, favorizează formarea centrelor de cristalizare.

2. CREȘTEREA CRISTALELOR

După apariția germenilor stabili în condițiile soluției suprasaturate, pe suprafața lor începe să se depună substanța dizolvată. Mărimea vitezei liniare de creștere a cristalului (sau creșterea masei sale

Scanned with OKEN Scanner

cu timpul) constitue caracteristica de bază a acestei a doua etape a procesului de cristalizare.

Menționăm că separarea procesului în două etape este considerată într-o oarecare măsură convențională. În primul rînd, ambelor trepte le este comun faptul că mecanismul de formare a centrelor stabile de cristalizare include și etapele de creștere a germenilor submicroscopici. În al doilea rînd, în condițiile cristalizării în masă ambele etape se produc simultan, ele nu pot fi separate în timp. Doar în cazuri foarte rare, cu respectarea unor condiții speciale, de exemplu cu ocazia obținerii monocristalelor [48, 89, 123] poate fi observată creșterea lor „pură".

Legătura strînsă dintre formarea germenilor și creșterea lor, imposibilitatea separării exacte a acestor etape, îngreunează studiul procesului de cristalizare. După cît se pare, aceasta explică faptul că nici una dintre teoriile propuse asupra creșterii cristalelor nu poate fi socotită completă pentru lămurirea tuturor particularităților acestui proces eterogen atît de complex. Trecerea amănunțită în revistă a teoriilor cu privire la creșterea cristalelor este făcută în monografii speciale [8, 62], iar informații mai concise asupra lor sînt prezentate în alte lucrări [6, 12]. Rezultatele cele mai noi ale studiilor din ultimii 10—15 ani privind creșterea cristalelor sînt publicate în lucrările simpozioanelor și conferințelor de specialitate [125, 132].

În cele ce urmează se prezintă expunerea pe scurt a celor mai importante teorii cu privire la creșterea cristalelor.

Teoria termodinamică a lui Gibbs-Curie-Vulf

Prima teorie care a explicat doar forma echilibrată a cristalelor formate a fost teoria termodinamică, propusă în anul 1878 de către Gibbs [34], iar în anul 1885 de către Curie [133]. Conform acestei teorii, cristatul adoptă acea formă, compatibilă cu simetria sa, la care energia sa liberă de suprafață este minimă.

P. Curie, iar apoi și G. V. Vulf [134] au folosit această ipoteză pentru explicarea formelor de creștere, arătînd că energiile superficiale specifice, ale fețelor, sînt proporționale cu viteza lor de creștere, măsurată pe direcția perpendiculară față de aceste fețe. Vulf, la fel ca și Bravais [135] a ajuns la concluzia că viteza de creștere a diferitelor fețe ale cristalului depinde de numărul de particule (de noduri ale rețelei plane) pe unitate de suprafață, cu alte cuvinte, de densitatea reticulară (sau de rețea) a fețelor. Planurile, avînd densitatea maximă în timpul creșterii, se deplasează paralel cu ele însele cu viteze minime și, mărindu-se în direcții tangențiale, elimină fețele care au crescut rapid. Astfel, în cristale se dezvoltă cu precădere fețele

Scanned with OKEN Scanner

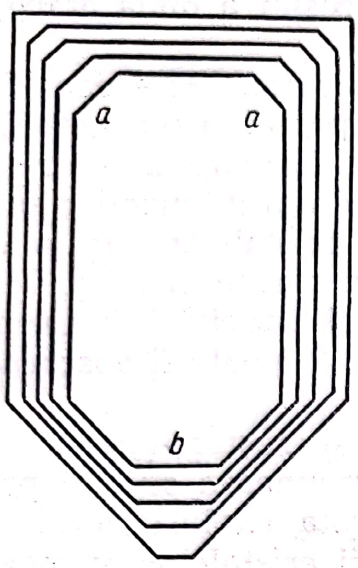


Fig. 38. Creşterea lentă a cristalului pe feţele lui.

care cresc cel mai lent. Această concluzie este ilustrată de fig. 38, care reprezintă creşterea consecutivă a unui cristal, ale cărui feţe *a* şi *b* cresc repede şi treptat dispar.

Conform teoriei prezentate, cristalul unei anumite substanţe nu poate avea decît o formă caracteristică. Aceasta însă contrazice faptele bine cunoscute privind modificarea substanţială a formei cristalului în funcţie de condiţiile de creştere (gradul de suprasaturaţie a soluţiei, temperatura etc.). Astfel teoria lui Gibbs-Curie-Vulf nu poate fi folosită pentru explicarea formelor finale de creştere a cristalelor, ceea ce a indicat Gibbs însuşi, propunînd concluzia sa doar pentru cristalele care se află în echilibru cu soluţia. Prin urmare, aici poate fi vorba numai de cristale cu dimensiuni submicroscopice, pentru care este încă valabilă variaţia solubilităţii cu dimensiunea lor *. Într-adevăr, pe măsura creşterii dimensiunii cristalului, scade rolul relativ al energiei superficiale în valoarea potenţialului termodinamic total. Încălcarea echilibrului termodinamic cu ocazia modificării formei cristalului poate fi compensată prin neomogenitatea compoziţiei şi temperaturii soluţiei înconjurătoare, precum şi prin cantitatea şi calitatea defectelor apărute pe diferite feţe ale cristalului în timpul creşterii sale.

Teoria bazată pe difuziune

Interacţiunea cristalului în creştere cu mediul înconjurător şi mecanismul de trecere a substanţei din soluţie pe feţele cristalului sînt examinate de teoria creşterii bazată pe difuziune.

A. N. Sciukarev [136], iar apoi şi alţi autori [137, 138] au elaborat teoria bazată pe difuziune a vitezei de dizolvare, care ulterior a fost extinsă de către Nernst [139] asupra tuturor proceselor eterogene, deci şi asupra cristalizării. Conform teoriei clasice a difuziunii, procesele pe suprafaţa de separare a fazelor se petrec foarte rapid, iar viteza proceselor eterogene este limitată numai de difuziune. De exemplu, la cristalizare, suprafaţa cristalului este acoperită cu un strat subţire de soluţie aproape nemişcată, în care concentraţia scade

*Unii autori [33] indică drept dimensiune limită pentru asemenea cristale mărimi mai mici de 10^{-4} cm.

Scanned with OKEN Scanner

de la valoarea medie în soluție C pînă la concentrația de saturație C_0 pe suprafața cristalului. Tocmai acest strat cu grosimea δ creează rezistența principală în comparație cu trecerea prin difuziune a substanței care cristalizează din soluția suprasaturată pe suprafața cristalului în creștere. Astfel, viteza de depunere a substanței pe fețele cristalului poate fi exprimată prin legea lui Fick :

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{D}{\delta} F(C - C_0) = \beta F(C - C_0) \qquad (11)$$

în care : dq este cantitatea de substanță trecută din soluție pe suprafața cristalului în timpul $d\tau$;
F — suprafața cristalului în creștere ;
D — coeficientul de difuziune ;
β — coeficientul de transfer de masă.

Justețea expresiei (11) pentru creșterea cristalelor a fost demonstrată pentru prima oară de I. I. Andreev [123] la cristalizarea acidului citric, $NaClO_3$ din soluții apoase și a ortoclordinitrobenzenului din soluțiile sale în eter. Acest autor a stabilit că viteza de dizolvare a fețelor pentru cristalele menționate se determină de asemenea prin ecuația de difuziune.

Totuși, într-o serie de lucrări datate mai tîrziu [140—143] s-a arătat că creșterea și dizolvarea nu pot fi considerate întotdeauna drept procese strict reversibile. Adesea, la o valoare egală a forței motrice (a diferenței de concentrație), dizolvarea are loc mult mai rapid decît creșterea. Unele impurități organice, care nu influențează de loc viteza de dizolvare, reduc în mod brusc viteza de creștere a cristalelor sau chiar o întrerup de tot. Mărirea vitezei de deplasare a soluției în raport cu suprafața cristalului mărește viteza de creștere numai pînă la o anumită limită [89, 144, 145]. Modificarea viscozității mediului în unele cazuri nu influențează viteza de creștere a cristalelor [146, 147].

În sfîrșit, s-a constatat că teoria bazată pe difuziune nu este totdeauna aplicabilă, nici chiar în cel mai simplu caz pentru operația de dizolvare [148—151].

Toate acestea i-au permis lui Berthoud [152], iar apoi lui Valeton [153, 154], să emită ipoteza că viteza procesului de cristalizare este comensurabilă cu viteza de difuziune și este determinată de fața pe care are loc depunerea substanței. Concentrația soluției în apropierea suprafeței cristalului în creștere C' este mai mare decît concentrația de saturație C_0 (chiar pe suprafață), dar este mai mică decît cea de suprasaturație din volumul soluției C, respectiv are loc inegalitatea $C > C' > C_0$, iar fiecare față are valoarea sa pentru C', determinată de „coeficientul vitezei de cristalizare“ a feței respective.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se adoptă ipoteza că viteza procesului cristalochimic este proporțională cu suprasaturația soluției, atunci pentru procesul staționar (în care cantitatea de substanță adusă în apropierea cristalului prin difuziune, este egală cu cantitatea care se depune pe fețele lui) viteza de depunere a substanței pe fețele cristalului în cazul general poate fi exprimată prin ecuația :

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{1}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{\beta_0}} F(C - C_0) = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta_0}} F(C - C_0) \qquad (12)$$

în care β_0 este coeficientul de viteză a procesului de cristalizare.

În cazul în care viteza etapei cristalochimice este mult mai mare decît viteza de difuziune, respectiv $\beta_0 \gg \beta$, ecuația (12) se transformă în ecuația obișnuită de difuziune (11). Dacă însă viteza totală a procesului de cristalizare este limitată de însuși procesul de asociere a particulelor la rețeaua cristalină ($\beta_0 \ll \beta$), ecuația (12) capătă forma :

$$\frac{dq}{d\tau} \approx \beta_0 F(C - C_0) \qquad (13)$$

Totuși, chiar cu ajutorul ecuației (12) nu se pot explica toate particularitățile creșterii cristalelor, de exemplu limitarea lor cu planuri. Din punct de vedere al teoriei bazată pe difuziune este greu de explicat de ce sfera prelucrată dintr-un cristal și cufundată într-o soluție suprasaturată, crește sub forma unui poliedru [155, 156], a cărui fețe cresc cu viteze diferite. Pentru explicarea acestui fenomen trebuie să se admită că pentru fiecare față există o concentrație proprie a soluției saturate [123, 157] sau o grosime specifică a stratului laminar [158]. În sfîrșit, se poate demonstra experimental [144, 159, 160] faptul că între viteza de creștere a cristalului și suprasaturație, dependența nu este liniară, ci pătratică, respectiv $dq/d\tau \approx (C - C_0)^2$. S-a stabilit de asemenea că pentru aceeași sare, modificarea suprasaturației la diferite temperaturi poate influența în mod diferit viteza de creștere.

Teorii recente

Teoria recentă cinetică-moleculară a creșterii cristalelor în trepte, propusă de Volmer [33, 161], Brandes [162] și dezvoltată în continuare de Kossel [163, 164], Stranski [35, 165] și Kaișev [36] * se bazează

* Toți autorii studiază mecanismul de creștere a cristalului ionic de NaCl din faza de vapori și numai Kossel ia în considerare și creșterea cristalului din soluție suprasaturată.

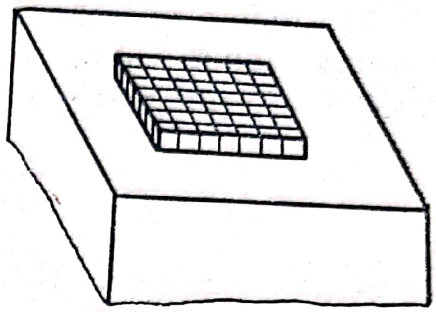


Fig. 39. Germen bidimensional pe fața cristalului în creștere.

de asemenea pe considerațiile termodinamice ale lui Gibbs, primul care a emis ipoteza creșterii discontinue a cristalelor.

După Volmer, particulele substanței care cristalizează sînt dispuse la început pe suprafața cristalelor în creștere sub forma unui strat de absorbție (la această concluzie înaintea lui Volmer a ajuns și Marc [140—143]).

La trecerea în acest strat particulele pierd numai o parte din energia lor și de aceea, asemănător unui gaz bidimensional, își păstrează un număr important de grade de libertate de deplasare pe suprafața cristalului. Între diferite particule aflate în stratul de adsorbție sînt posibile ciocniri neelastice, în urma cărora se formează cristale bidimensionale care se așază pe rețeaua cristalină sub forma unui nou strat. Echilibrul între stratul de adsorbție și soluție se stabilește foarte repede, de aceea la trecerea particulelor în rețeaua cristalină stratul de adsorbție se reface imediat datorită pătrunderii în el a noilor particule din soluția înconjurătoare.

Procesul de stratificare nu este continuu, ci este însoțit de pauze. De aceea, apariția fiecărui strat nou pe cristalul în creștere amintește procesul de apariție a unei faze noi ; pentru formarea stratului este necesară o anumită suprasaturație finală a soluției, la care apare germenul bidimensional stabil (fig. 39) care în continuare crește pe toată fața.

Relația între mărimea germenului bidimensional echilibrat r_2 și concentrația soluției suprasaturate C este dată în expresia, analogă cu ecuația lui Thomson :

$$RT \ln \frac{C}{C_0} = \frac{\varkappa M}{r_2 \rho \delta_2} \qquad (14)$$

în care : $\varkappa$ este energia periferică specifică ;

r_2 — raza cercului înscris în germenul bidimensional ;

δ_2 — grosimea germenului bidimensional.

Pentru formarea germenului plan, ca și în cazul formării germenului tridimensional, este necesar să se efectueze lucrul mecanic A_2, egal cu jumătate din energia sa periferică specifică, respectiv :

$$A_2 = \frac{1}{2} \sum \varkappa_l L_l \tag{15}$$

în care : L_l este lungimea laturei de ordinul i a germenului bidimensional ;

$\varkappa_l$ — energia periferică raportată la unitatea de lungime.

Presupunînd că viteza liniară a feței, Λ, este proporțională cu probabilitatea formării germenilor bidimensionali, Brandes aplicînd teoria fluctuațiilor, deduce ecuația pentru viteza de creștere a cristalului :

$$\Lambda = K_2 e^{-\frac{A_2}{kT}} \tag{16}$$

în care : Λ este viteza liniară de deplasare a feței în direcția normalei ;

K_2 — constantă.

După transformări simple ale ecuațiilor (14) — (16) se obține :

$$\Lambda = K_2 e^{-\frac{b\varkappa^2 MN}{\varrho\delta_2 (RT)^2 \ln C/C_0}} = K_2 e^{-\frac{b_0}{T^2 \ln C/C_0}} \tag{17}$$

în care : b este un coeficient care ține seama de forma germenului.

Kossel, iar apoi Stranski pentru prima oară au abordat examinarea procesului de creștere a cristalelor nu cu ajutorul relațiilor termodinamice, ci din punctul de vedere al teoriei cinetice-moleculare. Calculînd energia degajată la precipitarea ionilor (sau moleculelor) pe un cristal în creștere, Kossel a stabilit că probabilitatea atașării ionilor (sau moleculelor) pe diferite porțiuni ale feței nu este identică. La aceeași concluzie au ajuns și Stranski și Kaișev, care, folosind noțiunea de lucru mecanic mediu de rupere a particulelor de pe suprafață, prezintă un tablou amănunțit al procesului de creștere moleculară a cristalelor. Ei determină pe cale statistică și cinetică condițiile de echilibru al germenilor bidimensionali și obțin o ecuație mai exactă pentru viteza liniară de creștere a cristalelor :

$$\Lambda = K'_2 r_0 \left(a_2 e^{-\frac{A_{a_2}}{kT}}\right) e^{-\frac{A_2}{kT}}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care : r_0 este parametrul caracteristic al rețelei cristaline ;

$e^{-\frac{A_{a_2}}{kT}}$ — factorul care ține seama de probabilitatea asocierii unui nou rînd la periferia germenului bidimensional (A_{a_2} — lucru mecanic de formare a germenului unidimensional cu lungimea a_2).

Mecanismul de creștere a cristalelor după Stranski se poate imagina în felul următor. În apropierea suprafeței cristalului apar porțiuni cu o suprasaturație mai mare sau mai mică a soluției, ceea ce duce la formarea germenilor bidimensionali. În cristale heteropolare (ionice) asemenea germeni apar mai ușor în unghiurile dintre fețe, mai greu pe muchii și mai puțin probabil în centrul lor *. Pentru cristalele homeopolare probabilitatea asocierii germenilor are o ordine inversă, cu depunerea lor mai ales în centrul feței.

Creșterea în continuare a germenului bidimensional are loc pe calea atașării la acesta a unor rînduri periferice întregi — germeni unidimensionali. Dacă germenul unidimensional nu este în stare să completeze toate muchiile germenului bidimensional, pe acesta se formează un colț tridimensional, care reprezintă cel mai activ loc al cristalului (fig. 40). La colțurile tridimensionale (poziția *3*) din soluția suprasaturată se pot atașa nemijlocit și ioni (molecule sau atomi) individuali, deoarece în acest caz se eliberează o cantitate mai mare de energie decît în cazul cînd particula nimerește într-un colț bidimensional (poziția *2*) sau se așază pe o suprafață plană (poziția *1*). Particula distruge colțul cu trei fețe în care s-a depus, dar alături apare un alt colț nou, exact la fel, în care tinde să pătrundă particula următoare ș.a.m.d. pînă cînd acest lănțișor ajunge la marginea cristalului și colțul tridimensional dispare. După creșterea germenului bidimensional pe toată fața, pe ea apare următorul germen și procesul se repetă.

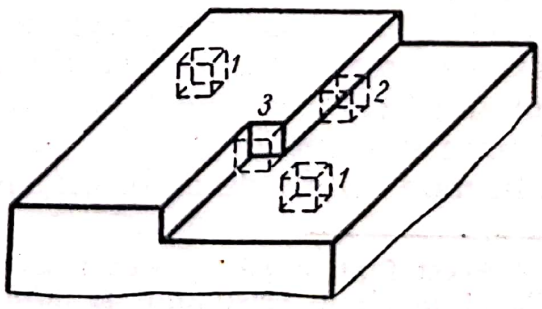


Fig. 40. Cele trei poziții posibile ale unui „element constructiv" pe fața cristalului în creștere.

* Tendința cristalelor heteropolare de a crește, începînd de la unghiuri și muchii, la suprasaturații mari ale soluției, constituie, după cît se pare, cauza formării dendritelor (geodelor) și a formelor, scheletice, după cum se observă adesea la cristalele de NH_4Cl și NaCl (v. p. 94).

Imaginea creşterii cristalelor prin germeni bidimensionali a fost folosită de către O. M. Todes [166] şi S. Z. Roghinski [167, 168]. Acesta din urmă în special a tras concluzii cu privire la influenţa dimensiunii feţei asupra vitezei ei de creştere în cazul în care formarea germenului bidimensional necesită un timp substanţial mai mare decît creşterea ei pe toată faţa.

Teoria cinetică-moleculară a lui Kossel şi Stranski, prezentată anterior şi denumită de asemenea *teoria creşterii ideale a cristalului*, porneşte de la o serie de premize simplificatoare : nu ţine seama de influenţa mediului, se presupune că creşterea cristalului are loc la o suprasaturaţie foarte mică, cristalul posedă o structură ideală etc.

Concluziile calitative ale acestei teorii concordă suficient de exact cu datele experimentale. Astfel, ea explică convingător tendinţa cristalelor de a se acoperi cu suprafeţe plane şi nu curbe ; însuşi faptul creşterii cristalelor sub formă de poliedre dovedeşte existenţa deosebirilor importante între vitezele liniare de creştere a diferitelor feţe. În afară de aceasta, cu mult înainte de crearea unei teorii închegate privind creşterea stratificată, pe cale experimentală a fost descoperit faptul [169, 170] că, cristalul în soluţie suprasaturată nu creşte lin, ci în salturi, respectiv, după o oarecare (uneori îndelungată) stagnare se observă o depunere rapidă a substanţei pe feţe sub forma unui strat concrescut, cu aşezarea strict paralelă a particulelor, care dintr-odată acoperă toată faţa sau numai o mare parte din ea. Unii cercetători [93, 171—174], au putut urmări creşterea stratificată a cristalelor, iar pentru substanţe heteropolare apariţia fiecărui strat nou s-a constatat că începuse de la colţul feţei *.

Studierea creşterii cristalelor a arătat că grosimea straturilor, care depinde de gradul de suprasaturaţie a soluţiei, de proprietăţile feţei şi de alţi cîţiva factori, ajunge uneori la mărimea de cîteva sutimi de milimetri, respectiv la cîteva sute de mii de straturi moleculare. Grosimea straturilor de creştere se măreşte cu ridicarea suprasaturaţiei soluţiei şi a vitezei de creştere a feţei, iar creşterea tangenţială a straturilor scade cu mărirea grosimii. Teoria creşterii ideale a cristalului, după care treptele de creştere trebuie să aibă o grosime de ordinul unui strat molecular, nu poate lămuri acest fapt, care este explicat în mod diferit de către diferiţi autori [172, 177, 178].

---

* Acest fapt, după părerea noastră, se poate explica şi prin aceea că vîrfurile şi muchiile cristalului se află în condiţii optime de creştere, întrucît spre ele este uşurat accesul substanţei care cristalizează. Prin urmare, tocmai aici se creează un grad mai ridicat de suprasaturaţie în comparaţie cu zonele situate la centrul feţei. Acest lucru a fost dovedit cu ocazia studierii sub microscop a distribuţiei cîmpului de concentraţie a substanţei dizolvate în apropierea cristalului în creştere, prin metoda interferometrică [175, 176].

Scanned with OKEN Scanner

După cît se pare, cea mai convingătoare este ipoteza lui Gyulai [91] asupra existenței în apropierea suprafeței cristalului în creștere, a unei structuri semiorganizate de tranziție, care se compune din mai multe straturi ionice. Datorită existenței acestei structuri, la formarea germenului într-un nou plan, are loc o rapidă aranjare și integrare în rețeaua cristalină a tuturor ionilor din stratul de tranziție. Creșterea pulsatorie a cristalelor, care se observă sub microscop, după părerea lui Gyulai, se explică prin existența acestui strat de tranziție cu o concentrație ridicată a ionilor.

Teoria creșterii ideale a cristalelor nu poate explica nici faptul că în condiții practice viteza liniară, vizibilă, de creștere a cristalelor se poate observa la o suprasaturație de circa 1%, în timp ce, conform calculelor teoretice [33], pentru aceste condiții, suprasaturația ar trebui să fie de cel puțin 150—200%. Această neconcordanță este lămurită foarte bine de teoria creșterii imperfecte a cristalelor sau teoria dislocațiilor [179—183], elaborată ulterior. Conform acestei teorii, la creșterea cristalului real se formează dislocații, respectiv deformări ale rețelei cristaline, iar pe suprafața fețelor apar trepte, de la dimensiuni moleculare pînă la cele microscopice. Asemenea defecte pot apare din cauza oscilației temperaturii, prezenței impurităților, creșterii simultane pe aceeași față a mai multor germeni etc. Existența acestor terase și trepte pe fața cristalului face inutilă prezența germenilor bidimensionali pentru creșterea sa, putînd avea loc și la o suprasaturație extrem de mică.

Pe fețele cristalului se formează cel mai frecvent dislocări în spirală, reprezentate schematic în fig. 41. Dislocările de acest tip asigură creșterea continuă a feței după o spirală (fig. 42) la o foarte

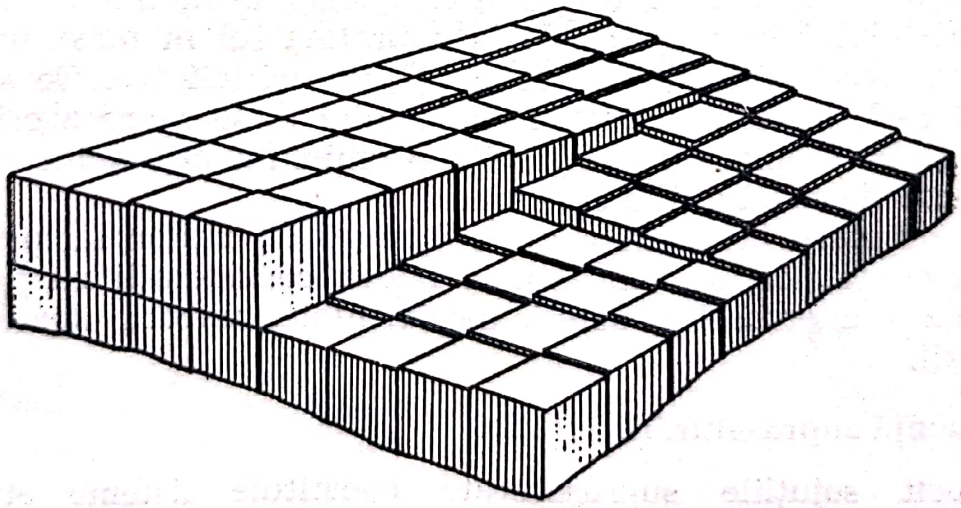


Fig. 41. Dislocări în spirală pe fața cristalului.

Scanned with OKEN Scanner

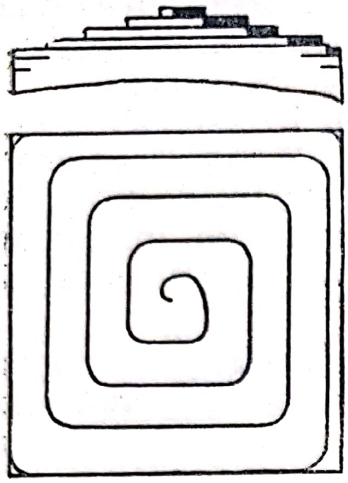


Fig. 42. Schema creşterii în spirală a cristalului.

mică suprasaturaţie a mediului, ceea ce s-a observat de multe ori sub microscop [184—187]. Există de asemenea dislocări liniare, cu deplasarea frontului de creştere a stratului pe o suprafaţă paralelă cu dislocaţia însăşi.

În ultimul timp s-a făcut o încercare [188] de a explica influenţa deformaţiilor reţelei cristaline asupra creşterii lui cu ajutorul lucrului mecanic mediu de rupere a particulelor.

Drept concluzie a examinării teoriilor de creştere a cristalelor, menţionăm că fiecare dintre acestea are o anumită limită. Astfel, teoriile recente explică formele finale ale cristalelor pornind numai de la particularităţile structurii lor şi de la mecanismul de depunere a substanţei pe feţe, fără să ţină seama de proprietăţile mediului însuşi şi de interacţiunea sa cu cristalul în creştere. Teoriile bazate pe difuziune, dimpotrivă, acordă atenţie influenţei mediului în procesul de creştere a cristalelor, în special vitezei de acces la feţe a substanţei care cristalizează, fără să examineze cu această ocazie trecerea substanţei din soluţie în reţeaua cristalină.

Asemenea abordări unilaterale sînt necorespunzătoare pentru un proces fizico-chimic atît de complex, cum este creşterea cristalelor din soluţii, cuprinzînd o serie de etape : 1) aducerea substanţei la suprafaţa cristalului ; 2) formarea germenilor bidimensionali, precum şi creşterea lor (această etapă poate să conţină distrugerea învelişurilor de hidraţi şi dizolvanţi ale ionilor sau moleculelor ; 3) îndepărtarea moleculelor dizolvantului, care n-au intrat în componenţa cristalului în creştere de la suprafaţa lui în masa mediului ; 4) îndepărtarea căldurii care se degajă la cristalizare. De aceea, în procesul real, la examinarea mecanismului de creştere a cristalului, trebuie ţinut seama de influenţa concomitentă atît a mediului, cît şi a structurii cristalului în creştere.

În continuare la examinarea influenţei diferiţilor factori asupra creşterii cristalelor, se vor expune cîteva consideraţii cu privire la lămurirea numeroaselor date experimentale, uneori, aparent contradictorii.

Influenţa suprasaturării soluţiei

Întrucît soluţiile suprasaturate constituie sisteme eterogene, creşterea cristalelor pe calea ataşării unor ioni (molecule) : individuali, germeni uni- şi bidimensionali nu exclude creşterea lor pe calea aso-

Scanned with OKEN Scanner

cierii germenilor tridimensionali precum și a microformațiunilor — blocurilor — de dimensiuni relativ mari.

Creșterea cristalelor cu precădere după una din aceste scheme depinde de condițiile exterioare și în primul rînd de gradul de suprasaturație a soluției. La suprasaturații foarte mici, cristalul crește în primul rînd în urma atașării unor ioni (sau molecule). Pe locurile în care rețeaua cristalină este deformată : pe terase și trepte moleculare etc. Pe lîngă aceasta, cu toate că suprasaturația soluției este redusă, este posibilă creșterea cristalului și prin germeni bidimensionali, ceea ce nu contrazice teoria lui Kossel-Stranski, conform căreia pentru formarea acestor germeni este necesar un grad înalt de suprasaturație (1,5—2,0).

Într-adevăr, datorită forțelor de orientare și celor de atracție electrostatică, suprafața cristalelor heteropolare va atrage din soluție ionii de sare care cristalizează, formînd un strat semiorganizat (după terminologia lui Gyulai). În acest strat concentrația substanței care cristalizează poate fi suficientă pentru formarea germenilor bidimensionali, de aceea, după orientarea reciprocă a ionilor din strat, precum și față de suprafața cristalului, concomitent cu procesul de deshidratare, are loc și asocierea germenului plan la rețeaua cristalină și creșterea lui în continuare pe această față. Indirect acest fenomen se dovedește prin metoda de creștere a monocristalelor perfecte la o suprasaturație extrem de mică a soluției.

Suprasaturația influențează și forma cristalelor separate. Cu micșorarea gradului de suprasaturație a soluției are loc o egalare a vitezelor de creștere a fețelor cristalului, care va fi limitată de un număr mai mare de suprafețe, dezvoltate mai uniform (fig. 43).

Cu creșterea gradului de suprasaturație se mărește diferența dintre vitezele de creștere ale diferitelor fețe, precum și viteza globală de creștere a cristalului, datorită măririi grosimii straturilor care se atașează și creșterii frecvenței lor de apariție pe fața respectivă. La o anumită suprasaturație se poate observa apariția și creșterea unor

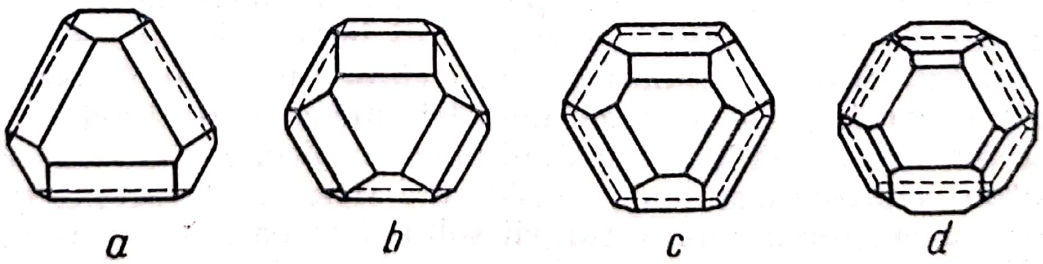


Fig. 43. Influența suprasaturației soluției P (în g/cm³ soluție) asupra formei cristalelor de alaun de aluminiu și potasiu :
a — $P = 5{,}1$; *b* — $P = 4{,}1$; *c* — $P = 2{,}7$; *d* — $P = 1{,}2$.

Scanned with OKEN Scanner

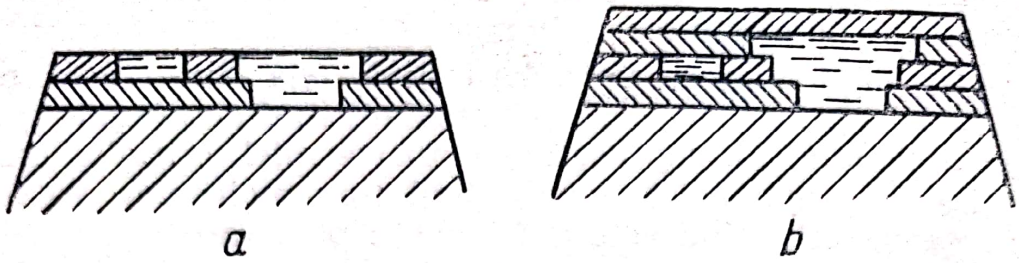


Fig. 44. Variantă complexă de creștere a cristalului.

straturi a căror grosime ajunge chiar la sutimi de milimetri. Cu această ocazie straturile noi apar adesea înainte ca cele anterior formate să fi acoperit fața complet, ceea ce creează impresia unor valuri care aleargă unul după altul [171]. La o suprasaturație mare este posibilă formarea și creșterea simultană a cîtorva germeni plani în diferite locuri ale aceleiași fețe. Pe acești germeni, la rîndul lor, se pot forma noi germeni care vor crește în același timp cu primii, dar deasupra lor (fig. 44, *a*).

După cum s-a arătat, vîrfurile și muchiile cristalului au condiții mai bune de creștere, de aceea depunerile noi de straturi vor începe tocmai de aici. La o apropiere suficient de mare a acestor vîrfuri, straturile în creștere pot închide la mijlocul feței soluția mamă (fig. 44, *b*). Cu cît dimensiunea cristalului în creștere este mai mare cu atît mai mare poate fi și diferența de concentrație între diferitele locuri ale aceleiași fețe și, prin urmare, cu atît mai probabilă este creșterea imperfectă a cristalelor și cu atît mai multe impurități sînt antrenate odată cu creșterea lor. Tocmai prin această creștere imperfectă se poate explica fenomenul des observat, în special la cristale mari, de tulburare a lor datorită incluziunilor de straturi de soluție mamă, precum și rizurile și treptele fețelor. Pe de altă parte este bine cunoscut că, cristalele omogene și regulate, cu fețe netede, pot fi obținute numai la suprasaturații relativ mici ale soluției [170].

La suprasaturații și mai mari, pe lîngă creșterea în straturi și cea de difuziune moleculară, devine posibilă și creșterea „prin blocuri" a cristalului în urma atașării unor grupuri întregi de ioni (sau molecule) orientate într-un anumit fel, ale căror dimensiuni pot varia într-un interval larg — de la germeni tridimensionali (după terminologia lui Stranski) pînă la dimensiuni microscopice. Într-adevăr, întrucît soluțiile suprasaturate sînt considerate sisteme eterogene, trebuie admis că cu creșterea suprasaturării soluției în ea crește rapid „concentrația" germenilor — blocuri submicroscopice — iar ciocnirile, atracția lor reciprocă și, în special, cea față de suprafața cristalului în creștere devin din ce în ce mai probabile și frecvente.

Scanned with OKEN Scanner

Ipoteza creşterii cristalului pe seama germenilor care se formează în apropierea lui a fost expusă pentru prima oară de E. S. Fedorov [169] şi a fost confirmată experimental în lucrările altor autori [189—192] care de asemenea au ajuns la concluzia că este posibilă creşterea cristalelor pe seama ataşării la ele a unor „aglomerări de germeni" [192], „molecule cristaline" [191], „submicroni" [193] etc. Varianta creşterii cristalului la suprasaturaţii mari pe seama formării pe feţele lui a unor germeni tridimensionali a fost prevăzută şi de către Stranski [194]. În sfîrşit, există dovezi roentgenografice cu privire la structura de mozaic sau de bloc a cristalelor reale [195—198] *. Toate acestea ne permit să vorbim cu convingere despre posibilitatea mecanismului de creştere prin blocuri în condiţiile în care gradul de suprasaturaţie a soluţiei este mare.

La suprasaturaţii mari, structura feţelor este deosebit de imperfectă. Ele se acoperă cu cristale mici care uneori au chiar altă orientare decît faţa pe care cresc. După cît se pare, creşterii prin blocuri i se datoreşte şi apariţia pe feţe a vicinaloidelor şi vicinalelor.

De asemenea se poate explica formarea agregatelor la cristalizarea în masă cu creşterea prin blocuri, a căror structură se complică pe măsura măririi suprasaturaţiei (v. fig. 17 şi 20).

O suprasaturaţie ridicată a soluţiei favorizează, evident, şi apariţia formelor de creştere dendritice. Într-adevăr, afluenţa substanţei care cristalizează din soluţie se realizează cel mai uşor către vîrfurile cristalului, de aceea viteza de creştere a vîrfurilor cristalului depăşeşte cu mult viteza de creştere a muchiilor şi laturilor, ceea ce în final duce la formarea cristalului dendritic de formă arborescentă (fig. 45, *a*.) Din condiţiile care favorizează creşterea dendritelor, pe lîngă suprasaturaţia ridicată, fac parte de asemenea absenţa agitării, cristalizarea din soluţii vîscoase, prezenţa impurităţilor, în special a substanţelor superficial active. La creşterea dendritelor, substanţa care cristalizează poate umple treptat spaţiul dintre ramuri, de aceea formele finale ale creşterii dendritice pot fi cele mai diferite — de la cristale compacte pînă la cele asemănătoare unui arici — în funcţie de natura substanţei şi de condiţiile de creştere. Informaţii mai amănunţite asupra specificului şi cauzelor creşterii dendritice se pot găsi în literatura de specialitate [6, 62, 199].

Una din variantele de formă dendritică poate fi, evident, socotită creşterea sub formă de schelet [199, 200], care se dezvoltă cu ocazia creşterii cu precădere a vărfurilor şi muchiilor cristalului (fig. 45, *b*). Astfel, trebuie să se presupună că la orice suprasaturare a soluţiei,

---

* O sumară trecere în revistă a lucrărilor în această problemă se poate găsi în monografii speciale [6, 62].

Scanned with OKEN Scanner

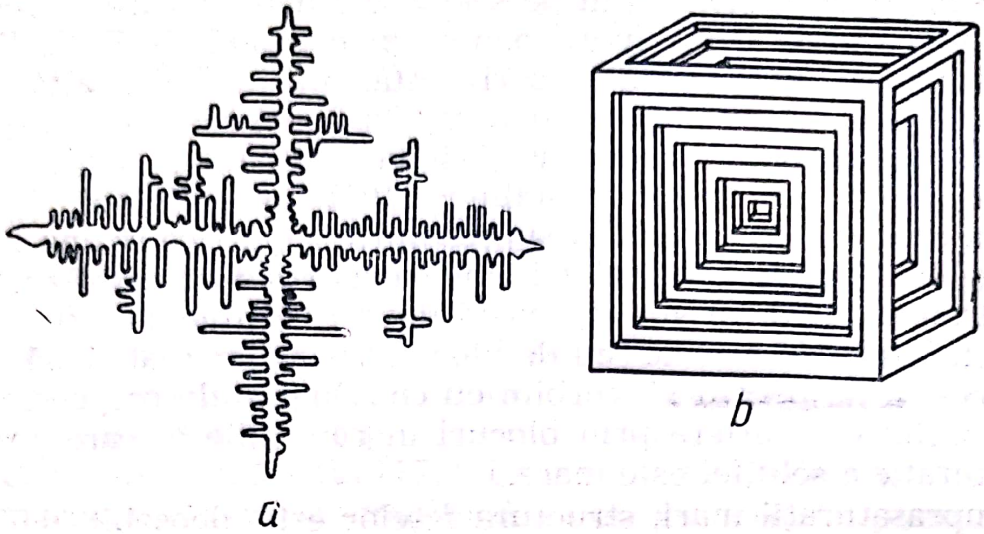


Fig. 45. Moduri complexe de creștere a cristalului :
a — dendrit de NH_4Cl; *b* — cub simplu de NaCl.

pe lîngă creșterea bazată pe difuziune moleculară este posibilă și cea în straturi, care în domeniul suprasaturațiilor mari se complică și cu creșterea prin blocuri. Grosimea straturilor care se atașează și viteza de creștere sînt determinate de suprasaturația soluției. Cu cît este mai mare gradul de suprasaturație, cu atît este mai mare grosimea straturilor, frecvența formării lor și prin urmare, viteza lor de creștere. De aici se reliefează rolul difuziunii în accelerarea creșterii cristalului, independent de suprasaturația soluției.

Totuși, veridicitatea schemei prin difuziune în conformitate cu ecuația (12) pare a fi puțin probabilă, deoarece lucrul mecanic de formare a germenului plan la o suprasaturație nulă pe suprafață este infinit de mare. De aceea, acceptarea schemei prin difuziune este posibilă doar cu corecția că la suprafața cristalului se stabilește o anumită suprasaturație cvasistaționară, la care procesul de formare a germenilor bidimensionali se compensează cu afluența materialului ca urmare a difuziunii *. Această schemă de creștere se potrivește bine atît cu teoria cinetică-moleculară a creșterii stratificate, cît și cu lucrările experimentale în care s-a arătat că în apropierea suprafeței cristalului în creștere soluția este mai concentrată [94].

Suprasaturația existentă lîngă fețe, în cazul creșterii rapide a germenului plan, scade în mod periodic, provocînd oscilații regulate ale

* Aportul prin difuziune a substanței care cristalizează la suprafețele cristalului este complicat datorită fluxului de difuziune contrar al moleculelor (ionilor) dizolvantului, care n-au intrat în rețeaua cristalină și trec de la cristal în masa mediului.

concentrației în stratul limită al soluției, ceea ce, la rîndul său, accentuează caracterul discontinuu al creșterii feței. Astfel, pentru determinarea vitezei de creștere a cristalului se poate folosi ecuația (12) în care în locul concentrației de saturație C_0 trebuie inclusă o mărime oarecare C_0', reprezentînd suprasaturația reală în apropierea suprafeței cristalului, determinată în fiecare caz concret de condițiile de cristalizare a soluției. La nivelul de azi a cunoștințelor, determinarea mărimii C_0' este dificilă, de aceea pentru calcule practice se poate folosi ecuația (12), lăsînd toată lipsa de precizie în seama valorii coeficienților β și β_0. Coeficientul β_0 trebuie, de asemenea să țină seama de mărirea vitezei de creștere a cristalului datorită atașării formațiunilor submicroscopice — blocurilor la fețele lui.

Deci, la viteze de agitare relativ moderate ale soluției, caracteristice cristalizării în masă, cinetica de creștere a cristalelor va fi determinată, după cît se pare, de viteza de difuziune. Cinetica creșterii va depinde de viteza actului propriu-zis al cristalizării numai în cazul substanțelor pentru care etapa cristalochimică se desfășoară foarte încet (din cauza hidratării puternice a ionilor) sau la agitarea deosebit de energică a soluției [89, 149, 166].

În concluzie, studiind viteza de creștere a cristalelor în condițiile limitării ei de către etapa cristalochimică, unii autori [7, 140—144] au stabilit că între viteza de creștere și suprasaturație există o dependență patratică și nu liniară, respectiv :

$$\frac{dq}{d\tau} \approx (C - C_0)^2.$$

Ținînd seama de faptul că pentru aceeași sare, cu variația temperaturii se observă modificarea treptată a ordinului de reacție [159, 160], uneori se propune [57, 201, 202] următoarea ecuație pentru determinarea vitezei de creștere :

$$\frac{dq}{d\tau} = KF\,(C - C_0)^n$$

în care n poate varia de la 1 la 2.

Față de aceste informații, trebuie să se manifeste o serioasă prudență, deoarece toți autorii menționați au urmărit dispariția suprasaturării soluției în condițiile unei agitări intense, în prezența unor cristale de însămînțare. În aceste condiții, evident, nu s-a putut evita formarea unor noi centre de cristalizare. Astfel, ecuațiile prezentate exprimă de fapt nu viteza de creștere a cristalelor, ci cinetica generală a procesului de cristalizare, respectiv viteza de separare a substanței din soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Influența agitării soluției

În majoritatea cazurilor, etapa de difuziune reflectă viteza globală de creștere a cristalelor. De aceea, agitarea soluției, înlesnind procesul de difuziune a substanței din masa spre fețele cristalului, trebuie să accelereze creșterea lui.

Rezultatele cercetărilor intreprinse arată influența hotărîtoare a difuziunii asupra cineticii de depunere a substanței pe fețele cristalului. I. I. Andreev [123], folosind un vast material experimental, a putut arăta că viteza de creștere a diferitelor fețe ale cristalului este bine reprezentată de ecuația de difuziune (11).

Mai tîrziu, pe baza lucrării lui Andreev, a fost rezolvată problema creșterii rapide a monocristalelor de sare = Seignette în condiții industriale, prin rotirea unui cristal de însămînțare în soluția suprasaturată [48]. Această metodă de creștere rapidă a unor cristale mari și omogene în interior își găsește în prezent o aplicație din ce în ce mai mare [125—127].

În lucrări ulterioare [166, 203] s-a stabilit că odată cu mărirea vitezei de rotire a cristalului viteza sa de creștere la început se mărește brusc, iar apoi destul de lin, atingînd o anumită limită, peste care intensificarea în continuare a turației agitatorului nu mai influențează cinetica de creștere a cristalelor. Prin urmare, peste anumite viteze de agitare a soluției determinantă devine etapa cristalochimică și nu cea de difuziune.

În experiențele privind cristalizarea $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ s-a obținut [203] de exemplu, următoarea relație :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0 + aw} + \frac{1}{\Lambda_1}$$

în care : Λ este viteza liniară de creștere a cristalului ;

Λ_0 — viteza de creștere fără agitarea soluției ;

Λ_1 — viteza reacției superficiale ;

w — viteza deplasării soluției în raport cu suprafața cristalului ;

a — constantă.

Din această ecuație se vede că creșterea cristalului include două etape consecutive : transportul substanței din volumul de soluție la suprafața cristalului (cu viteza $\Lambda_0 + aw$) și trecerea substanței în rețeaua cristalină (cu viteza Λ_1). La rîndul ei, etapa întîia se compune din două procese : transferul de masă prin difuziune moleculară (Λ_0 și prin curenți (aw). Dacă $w = 0$, iar $\Lambda_1 \to \infty$, atunci $\Lambda = \Lambda_0$, respectiv viteza de creștere a cristalului depinde doar de viteza de difuziune.

Scanned with OKEN Scanner

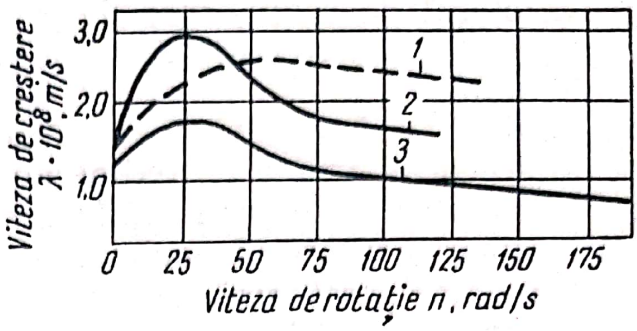


Fig. 46. Variația vitezei de creștere a fețelor cristalelor λ cu viteza de rotație n:
1 — $NaNO_3$; *2* — $NH_4H_2PO_4$; 3 — $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Dacă însă $w \to \infty$, atunci $\Lambda = \Lambda_1$ și viteza de creștere este determinată de viteza etapei cristalochimice.

Într-una din lucrările experimentale [145] a fost menționată micșorarea vitezei de creștere a unor fețe ale cristalului de fosfat acid de amoniu $NH_4H_2PO_4$ după atingerea unei oarecare limite a valorii vitezei de rotație. Acest fenomen a fost studiat mai amănunțit de către G. V. Iniușkin și K. N. Sabalin [89] care au arătat că pe curbele vitezei de creștere, funcție de viteza de rotație a cristalului, există un maxim a cărui poziție poate fi diferită pentru diferite săruri (fig. 46). Din figură se vede că cristalele de $NH_4H_2PO_4$ și $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (curbele *2* și *3*) au un maxim pronunțat al vitezei de creștere, în timp ce pentru $NaNO_3$ (curba *1*) acesta lipsește. Autorii explică rezultatele obținute prin prezența în apropierea suprafeței cristalului a unui strat semiorganizat avînd o concentrație mai ridicată în substanța care cristalizează. Rotirea cristalului influențează în două feluri creșterea sa: pe de o parte accelerează creșterea cristalului datorită măririi vitezei de difuziune a substanței către suprafața cristalului, iar pe de alta, îngreunează această creștere prin „spălarea" blocurilor de pe suprafață datorită forțelor hidraulice și centrifuge.

La viteze mici de rotație a cristalului predomină influența factorului de difuziune și viteza de creștere se mărește cu creșterea turației. Mărind însă viteza peste o anumită turație, îndepărtarea blocurilor de pe suprafața cristalului începe să predomine față de efectul pozitiv de accelerare a apropierii substanței prin difuziune și deci viteza de creștere a cristalului scade.

Caracterul diferit al comportării sărurilor se explică prin viteza lor de cristalizare. Întrucît $NaNO_3$ este o sare anhidră monovalentă și nu formează soluții suprasaturate, hidratarea ionilor acestei sări în soluție este minimă. În consecință, grosimea stratului de tranziție este minimă, iar viteza de formare a blocurilor și de asociere a lor la suprafață este maximă. Prin aceasta se explică lipsa unui maxim

Scanned with OKEN Scanner

pentru azotatul de sodiu, spre deosebire de sărurile cu trei și șase valențe [$NH_4H_2PO_4$ și $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$] a căror ioni în soluție sînt puternic hidratați.

În condițiile cristalizării în masă nu se folosesc viteze de agitare mari, de aceea, în primă aproximație cristalizoarele industriale obișnuite se caracterizează prin mărirea vitezei de creștere a cristalelor cu intensificarea vitezei de agitare a soluției.

Agitarea are o influență deosebită asupra formei exterioare a cristalelor obținute. Astfel, la cristalizarea din soluții neagitate în jurul cristalelor se formează curenți de concentrație care sînt cu atît mai intenși, cu cît dimensiunea cristalului și gradul de suprasaturație a soluției înconjurătoare sînt mai mari [170]. Acești curenți de concentrație modifică forma cristalului, ca și cum ar tinde să-l turtească, asigurîndu-i o creștere cu precădere laterală. Întrucît deasupra cristalului soluția are totdeauna o densitate mai redusă, afluența soluției proaspete suprasaturate are loc în principal dinspre fețele laterale (fig. 47).

Prin agitarea soluției se asigură o afluență uniformă a substanței care cristalizează la diferite fețe, prin aceasta se anihilează influența curenților de concentrație, ceea ce favorizează formarea cristalelor cu o formă regulată [170]. În fig. 48 sînt arătate două cristale de alaun; unul din ele (*a*) a crescut într-o soluție neagitată, la fundul vasului, iar al doilea (*b*) s-a obținut prin agitarea soluției.

La cristalizarea în masă agitarea soluției împiedică precipitarea cristalelor pe fundul și pe pereții vasului și, prin aceasta, exclude posibilitatea creșterii druzelor. Pe lîngă aceasta, cu creșterea intensității

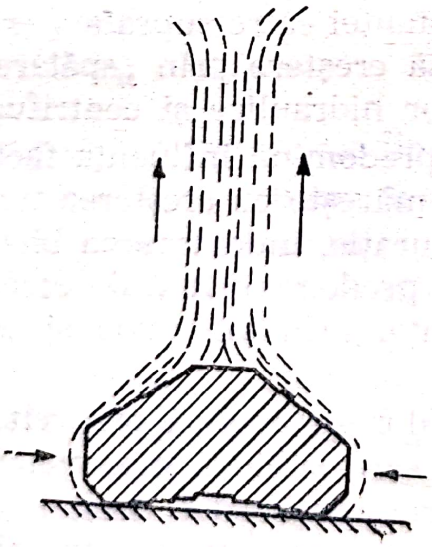


Fig. 47. Influența curenților de concentrație asupra formei cristalului.

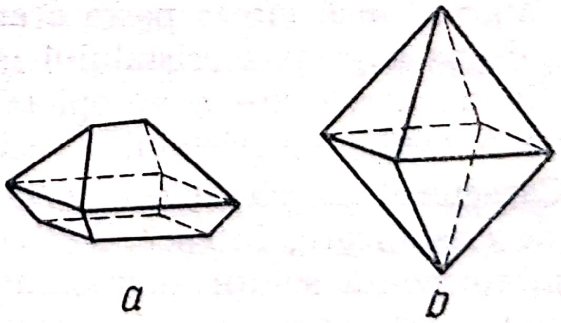


Fig. 48. Cristale de alaun crescute pe fundul vasului din soluție staționară (*a*) și din soluție agitată (*b*).

Scanned with OKEN Scanner

de agitare a soluției care cristalizează, scade creșterea prin agregare a cristalelor care treptat iau o formă monolită din ce în ce mai regulată [31, 67].

Influența temperaturii

Influenței temperaturii asupra vitezei de creștere a cristalelor îi sînt consacrate doar cîteva lucrări [159, 204, 205] în care este demonstrată mărirea bruscă a vitezei de creștere cu ridicarea temperaturii. Astfel, ridicarea temperaturii de cristalizare cu 10 °C mărește viteza liniară de creștere a prismei (cu indice 110) a cristalelor de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ de două ori [205]. Viteza de creștere a particulelor de hidrargilit la temperatura de 65 °C și la o suprasaturație cu Al_2O_3 de 15 kg/m^3 este de $0{,}83 \cdot 10^{-10}$ m/s iar la 50 °C această viteză este posibilă doar la o suprasaturație cu Al_2O_3 de 50 kg/m^3, respectiv la o suprasaturație de trei ori mai mare [159].

Mărirea vitezei de creștere a cristalelor cu ridicarea temperaturii decurge nemijlocit din ipotezele generale ale teoriei cristalizării. Într-adevăr, dacă etapa de difuziune este determinantă [ecuația (11)], atunci cu ridicarea temperaturii viteza de creștere a cristalelor se mărește datorită creșterii coeficientului de difuziune D și micșorării grosimii stratului laminar δ a cărei valoare, dacă celelalte condiții rămîn neschimbate, se micșorează cu ridicarea viscozității soluției. Aceasta din urmă se micșorează cu ridicarea temperaturii (după cum se vede din fig. 49). Caracterul relativ lin al curbelor $\mu = f(t)$ se explică prin faptul că odată cu ridicarea temperaturii crește și concentrația sării în soluția saturată.

În cazul în care determinantă este etapa cristalochimică [ecuația (17)], cu ridicarea temperaturii se micșorează dimensiunea critică a germenului bidimensional [v. ecuația (14)], prin urmare și lucrul mecanic de formare a lui, ceea ce de asemenea mărește viteza de creștere a cristalelor. Pe lîngă aceasta, un oarecare rol are în aceste condiții micșorarea hidratării ionilor în soluție, ceea ce accelerează în mod sensibil trecerea substanței din stratul semiorganizat pe fețele cristalului. Această ipoteză este confirmată de cercetările [160, 206—208] care au stabilit că în domeniul temperaturilor joase cinetica creșterii cristalelor este adesea determinată de etapa cristalochimică, în timp ce pentru aceleași săruri la temperaturi ridicate determinantă devine etapa de difuziune.

În cazul anumitor substanțe, temperatura de cristalizare poate influența de asemenea și habitusul cristalelor. La temperaturi ridicate se întîlnesc mai des forme aciculare și altele neuniform dezvol-

Scanned with OKEN Scanner

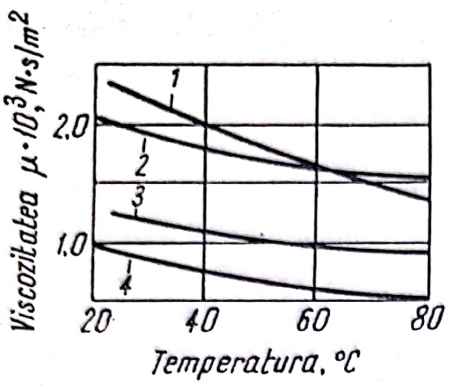


Fig. 49. Variaţia viscozităţii soluţiilor saturate de săruri în funcţie de temperatură :
1 — $NaNO_3$; *2* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; *3* — $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$; *4* — KCl

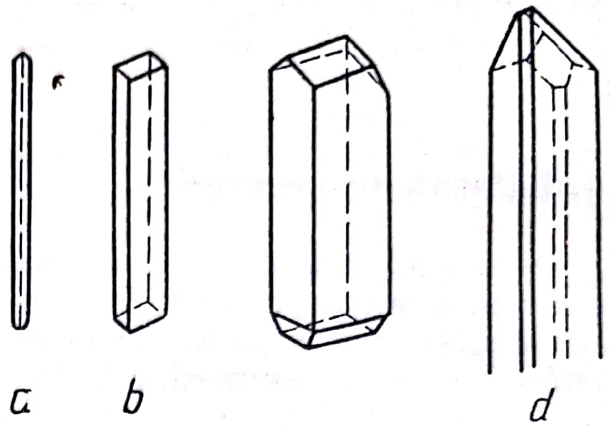


Fig. 50. Influenţa temperaturii soluţiei asupra formei cristalelor de $MgSO_4 \cdot 6H_2O$:
a — la t=75 °C ; *b* — la t=60 °C ; *c* — la t=45 °C ; *d* — la t=20 °C.

tate. Cu scăderea temperaturii se micşorează diferenţa dintre viteza de creştere a diferitelor feţe şi cristalele cresc mai bogate în feţe [209—211]. În fig. 50 sînt reprezentate cristale de $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ obţinute la diferite temperaturi.

Influenţa impurităţilor solubile

Prezenţa în soluţie a unei cantităţi chiar extrem de mici de impurităţi poate exercita o influenţă substanţială asupra vitezei de creştere a unor feţe ale cristalelor, asupra formei, culorii, omogenităţii lor etc. Unele impurităţi pot opri cu totul creşterea cristalului chiar la o suprasaturaţie însemnată a soluţiei. Altele, dimpotrivă, pot provoca mărirea dimensiunii cristalelor în procesele de cristalizare în masă (pentru amănunte v. cap. 3).

Un mare număr de cercetări au fost consacrate acţiunii impurităţilor solubile. Descrierea lor este prezentată în monografii [6, 12, 212] şi lucrări speciale [184, 213—215]. Din numeroase date experimentale rezultă că o influenţă mare asupra formei cristalelor care se separă din soluţii apoase o exercită compuşii organici, de exemplu

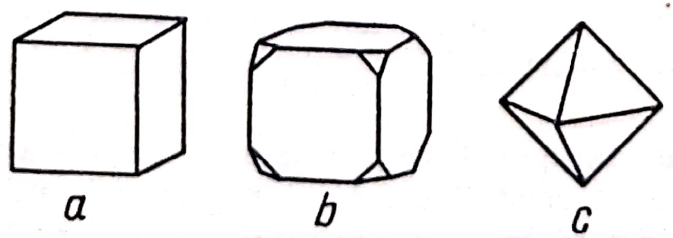


Fig. 51. Forma cristalelor de NaCl, obţinute din soluţie pură *(a)* şi în prezenţa ureei *(b, c)*.

Scanned with OKEN Scanner

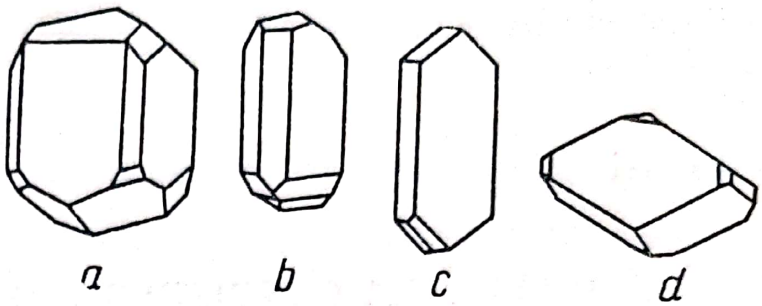


Fig. 52. Forma cristalelor de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, obținute din soluție pură *(a)* și în prezența diferiților coloranți *(b, c, d)*.

coloranții organici care sînt substanțe superficial active ; modificatori anorganici ai formei cristalelor sînt ionii trivalenți de Fe^{3+}, Al^{3+} și Cr^{3+}.

Drept exemplu clasic pentru acțiunea impurităților asupra formei cristalelor servește cristalizarea clorurii de sodiu care din soluție pură se separă sub formă de cuburi (fig. 51, *a*), iar în prezența ureei sub formă de cubo-octaedre și octaedre (fig. 51, *b* și *c*). Variația habitusului cristalelor de borax cristalizat cu zece molecule de apă în prezența diferiților coloranți organici [62] este reprezentată în fig. 52.

În unele cazuri viteza de creștere a cristalului și forma sa depind în mare măsură de *p*H-ul mediului. Astfel, sulfatul de cupru cristalizează din soluții neutre sub forma unor cristale izometrice bine dezvoltate, în timp ce din soluții acide se separă sub forma unor plăcuțe subțiri.

Totuși, pînă în prezent nu există o părere unitară cu privire la influența impurităților solubile asupra habitusului cristalelor și vitezei lor de creștere. Majoritatea autorilor leagă modificarea formei cristalului în creștere de absorbția selectivă a impurităților pe unele fețe ale cristalului, ceea ce blochează alimentarea cu substanță, reducînd viteza lor de creștere și provocînd prin aceasta modificarea formei cristalului. După părerea noastră, impuritățile solubile și *p*H-ul mediului exercită o influență substanțială asupra capacității de deshidrare a ionilor și moleculelor în procesul de formare a „blocurilor“ care constituie „materialul de construcție“ al cristalului în creștere.

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE CRISTALIZARE ASUPRA CALITĂȚII PRODUSULUI

Caracteristicile principale ale produsului obținut la cristalizare în masă sînt : dimensiunea cristalelor (omogenitatea lor), precum și gradul de puritate din punct de vedere chimic. Aceste calități ale produsului sînt determinate de compoziția soluției care cristalizează și de condițiile în care se efectuează procesul (suprasaturația soluției, viteza de agitare etc.).

În cele ce urmează se examinează influența diferiților factori asupra mărimii și purității cristalelor obținute.

1. Dimensiunea cristalelor obținute

Dimensiunea finală a cristalelor, la cristalizarea în masă, depinde de raportul dintre viteza de formare a germenilor și cea a creșterii lor ulterioare. Dacă viteza de apariție a germenilor întrece cu mult viteza de creștere a lor, suprasaturația soluției se consumă în primul rînd la formarea noilor centre de cristalizare, ceea ce duce la obținerea unui precipitat format din cristale fine. Dacă însă masa principală a substanței care cristalizează se depune pe suprafața germenilor inițial apăruți, iar în continuare nu se mai formează noi centre de cristalizare, sau se formează în număr foarte mic, atunci în final se obține un produs macrocristalin.

În condiții industriale, se caută să se obțină de obicei un produs cu cristale mari și, pe măsura posibilităților, omogen ; în cazuri rare se cere obținerea unui produs format din cristale mărunte [1].

Printre factorii care determină dimensiunea cristalelor, în primul rînd trebuie considerate : suprasaturația soluției, viteza de agitare, prezența impurităților și condițiile de temperatură. În capitolul anterior s-a analizat influența acestor factori asupra formării germenilor și asupra creșterii lor.

În realitate, după cum s-a mai arătat, formarea germenilor și creșterea lor au loc simultan, de aceea, este necesar să se examineze con-

Scanned with OKEN Scanner

comitent influenţa fiecărui factor menţionat asupra ambelor faze ale procesului de cristalizare şi, prin urmare, asupra rezultatului ei final : dimensiunea cristalelor în produsul obţinut.

Determinarea compoziţiei granulometrice a produsului cristalin

Produsul obţinut prin cristalizare este un sistem polidispers, respectiv se compune din particule de dimensiuni diferite. Caracteristica acestor materiale privind mărimea şi omogenitatea particulelor componente sau compoziţia granulometrică este reprezentată de conţinutul procentual al fracţiilor (al particulelor de o anumită dimensiune) în masa totală de granule.

Pentru determinarea compoziţiei granulometrice poate fi folosită analiza prin cernere, microscopică, prin sedimentare, precum şi clasificarea hidraulică şi pneumatică. Pentru produsele cristaline cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,05 şi 3 mm, cea mai simplă analiză trebuie considerată cea prin cernere [2] ; o anumită cantitate de cristale, cîntărită, se cerne printr-o serie de site cu ochiuri de dimensiuni diferite, obţinîndu-se în final o serie de fracţiuni care caracterizează compoziţia granulometrică a produsului.

Fiecare sită dintr-o garnitură standard are numărul * său, care determină dimensiunea ochiului sitei.

Aceste dimensiuni sînt alese astfel ca raportul dimensiunilor liniare ale ochiurilor fiecărei site anterioare faţă de cele ale sitei următoare, denumit *modul*, să rămînă un număr constant. În funcţie de modulul ales ($\sqrt{2}=1{,}414$, $\sqrt[4]{2}=1{,}189$, $\sqrt[20]{10}=1{,}122$ etc.) există diferite sisteme standard ale sitelor [2,3].

Cele mai răspîndite sînt sitele standard cu modulul $\sqrt{2}$.

În continuare se prezintă garnitura standard din 11 site (GOST 2189-62) ;

Numărul sitei	Dimensiunea ochiului mm	Numărul sitei	Dimensiunea ochiului mm
2,5	2,50	02	0,200
1,6	1,60	016	0,160
1	1,00	01	0,100
063	0,630	0063	0,063
04	0,400	0005	0,05
0315	0,315		

* În Uniunea Sovietică numărul sitei caracterizează fie dimensiunea liniară a ochiului, fie numărul de mesh, adică numărul de ochiuri pe o lungime a sitei de un ţol—25,4 mm . Pentru sitele standard americane (ale lui Taylor) şi în British Standard numărul sitei este caracterizat tot în mesh (numărul de orificii pe un ţol) iar pentru sitele nemţeşti D.I.N. numărul ochiurilor pe 1 cm lungime.

Scanned with OKEN Scanner

Analiza prin cernere se efectuează la un material uscat în prealabil pînă la masă constantă, din care prin metoda sferturilor [3, 4] se alege o probă medie.

Din această probă se cîntăreşte o cantitate care depinde de gradul de dispersie al materialului şi orientativ poate fi luată din următoarele relaţii [4] :

Dimensiunea particulelor, mm	<1,2	1,2—3,0	>3,0
Cantitatea, g	25	50	100

Garnitura de site şi proba de material se amplasează într-un dispozitiv mecanic special de cernere marca 028, care după pornire execută simultan operaţiile de scuturare, rotire în plan orizontal şi ciocănire în capac cu un ciocănel avînd garnituri de cauciuc. Timpul de cernere este de 10 min. după care fracţiunile rămase pe fiecare sită şi în carcasă se adună şi se cîntăresc.

Rezultatele analizei prin cernere a cristalelor de $NaNO_3$, obţinute într-un cristalizor cu agitator sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Rezultatele analizei prin cernere a cristalelor

Numărul sitei	Dimensiunea orificiilor mm	Dimensiunea medie a granulelor pe sită mm	Conţinutul de cristale în fracţiune %	Caracteristici integrale	
				Cantitatea de cristale rămase pe sită %	Cantitatea de cristale care au trecut prin sită %
2,5	2,50	—	—	—	—
1,6	1,60	2,05	5,4	5,4	94,6
1	1,00	1,30	25,4	30,8	69,2
063	0,630	0,815	28,7	59,5	40,5
04	0,400	0,515	21,2	80,7	19,3
0315	0,315	0,357	9,5	90,2	9,8
02	0,200	0,257	4,9	95,1	4,9
016	0,160	0,180	2,4	97,5	2,5
01	0,100	0,130	1,5	99,0	1,0
0063	0,063	0,081	0,5	99,5	0,5
005	0,05	0,056	0,3	99,8	0,2
Cuvetă	<0,05	—	0,2*	—	—
		Total	100,0		

*Inclusiv pierderile din timpul determinărilor.

Datele tabelului 3 pot fi reprezentate grafic, sub forma unei curbe diferenţiale de repartiţie care arată conţinutul procentual al fiecărei fracţiuni din material, sau sub forma unei curbe integrale de repartiţie

Scanned with OKEN Scanner

care reprezintă conținutul procentual al tuturor fracțiunilor mai mici (sau mai mari) decît dimensiunea dată.

În fig. 53 sînt prezentate rezultatele analizei prin cernere după datele tabelului 3. Linia frîntă *1* (fig. 53, *a*) reprezentată în coordonatele : dimensiunea particulelor *d* — conținutul fracțiunii în procente de masă *c*, prezintă în general un maximum pronunțat. Fiecare fracțiune însemnată în diagramă printr-un punct, reprezintă dimensiunea medie a granulelor din fracținea respectivă, determinată ca medie aritmetică între dimensiunile ochiurilor a două site învecinate (printr-un ochi fracțiunea respectivă a trecut, prin celălalt ea a fost reținută ; v. coloana a 3-a din tabelul 3). Menționăm că liniile care unesc punctele în această diagramă nu au nici un sens fizic ca atare și servesc doar pentru ușurarea citirii diagramei. În fig. 53, *b* datele aceleiași analize de cernere sînt prezentate sub forma unei histograme în care punctele corespunzătoare diferitelor fracțiuni sînt reprezentate prin coloane de o anumită înălțime. Pe axa absciselor este trecut diametrul ochiurilor sitelor *d'*.

Uneori [4, 5] curba *1* (fig. 53, *a*) este reprezentată în coordonatele : dimensiunea ochiurilor sitelor — conținutul de material, în procente masă, rămas pe site, ceea ce în cazul nostru poate fi reprezentat prin curba 2. Asemenea reprezentări ale analizei prin cernere trebuie însă evitate, deoarece curba *2* are un sens fizic mai puțin determinat.

În fig. 54 sînt prezentate curbele integrale de distribuție a particulelor mai mici decît o anumită dimensiune (curba trecerilor *1*) și mai mari decît dimensiunea respectivă (curba resturilor *2*). Aceste curbe de obicei au formă de „S“ și în diagramele unificate reprezintă ima-

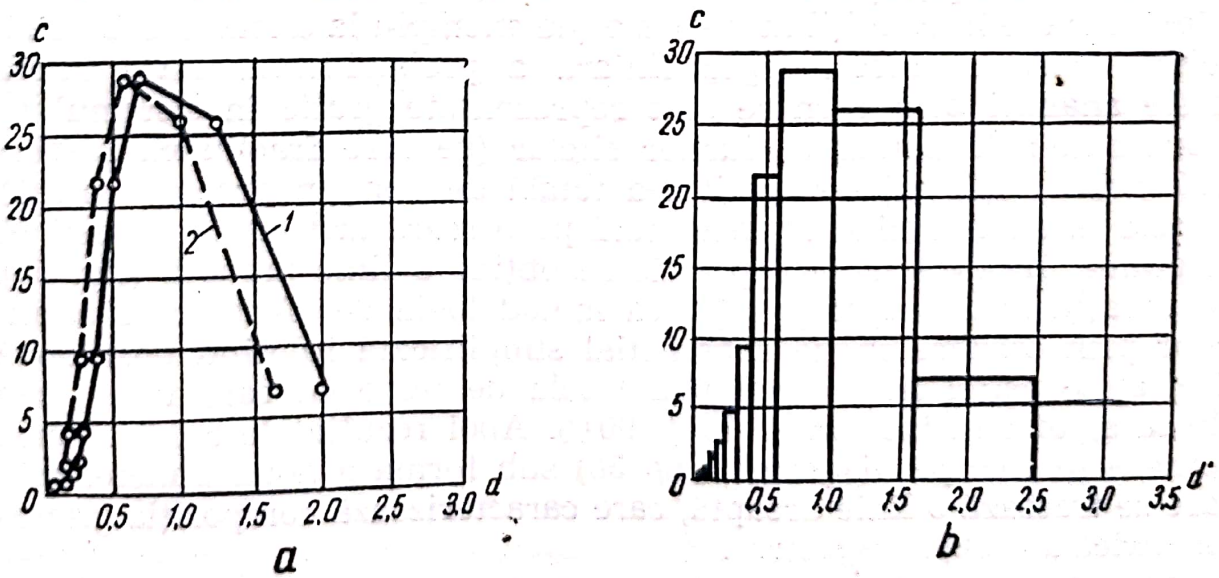


Fig. 53. Rezultatele analizei prin cernere, reprezentată în coordonate liniare : *a* — curba diferențială de distribuție ; *b* — histograma.

Scanned with OKEN Scanner

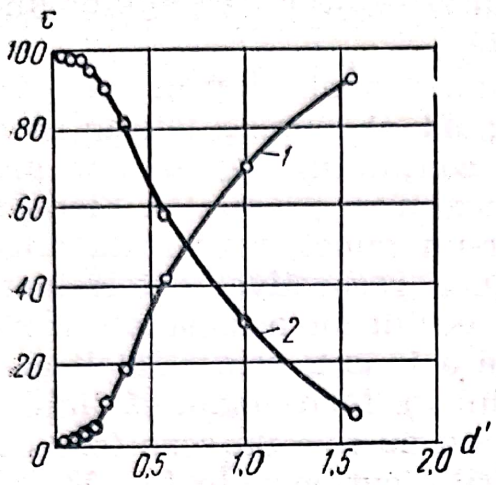


Fig. 54. Rezultatele analizei prin cernere, reprezentate în coordonate liniare sub forma curbelor integrale de distribuţie :
1 — curba trecerilor ; *2* — curba resturilor.

ginea reciprocă. Curbele integrale de distribuţie au un sens fizic nemijlocit şi permit determinarea compoziţiilor, care se află în limita dimensiunilor a două site. Conţinutul procentual al oricărei fracţiuni se determină cu ajutorul acestor curbe ca diferenţă între valorile pe ordonate a dimensiunilor limită ale acestei fracţiuni.

Neajunsul diagramelor în sistemul de coordonate liniare îl constituie faptul că în domeniul fracţiunilor mici, punctele sînt aşezate foarte apropiat unele de altele. Acest neajuns se elimină prin utilizarea coordonatelor semilogaritmice ; dimensiunea granulelor (sau a ochiurilor sitelor) se trece pe o scară logaritmică iar conţinutul fracţiunilor (în procente de masă) pe o scară liniară obişnuită (fig. 55). În coordonate semilogaritmice similare poate fi construită şi histograma.

Unii autori [6, 7] au găsit că compoziţia granulometrică a cristalelor obţinute în condiţii industriale (de exemplu la cristalizarea zahărului) urmează uneori legea liniară a probabilităţii. Dacă rezultatele analizei prin cernere sînt reprezentate grafic în sistemul de coordonate : diametrul ochiurilor sitelor (pe care fracţiunea respectivă a fost reţinută) — cantitatea totală de rest (în procente masă), aceasta din urmă fiind reprezentată pe o scară aritmetică, atunci pe diagramă între 10 şi 90% practic se obţine o linie dreaptă (fig. 56). Pe această bază s-a propus [6] ca metodologia de efectuare a analizelor prin cernere să fie substanţial simplificată folosind doar două site, alese astfel încît cantitatea totală de material care trece prin ele să se afle în intervalul 10 şi 90%. Apoi rezultatele analizei prin cernere se trec pe diagramă (fig. 56) sub forma a două puncte, prin care se trasează o linie dreaptă, care caracterizează compoziţia granulometrică a probei respective.

Metoda propusă este foarte simplă şi în special valoroasă pentru determinări în serie a compoziţiei granulometrice. Totuşi, verifica-

Scanned with OKEN Scanner

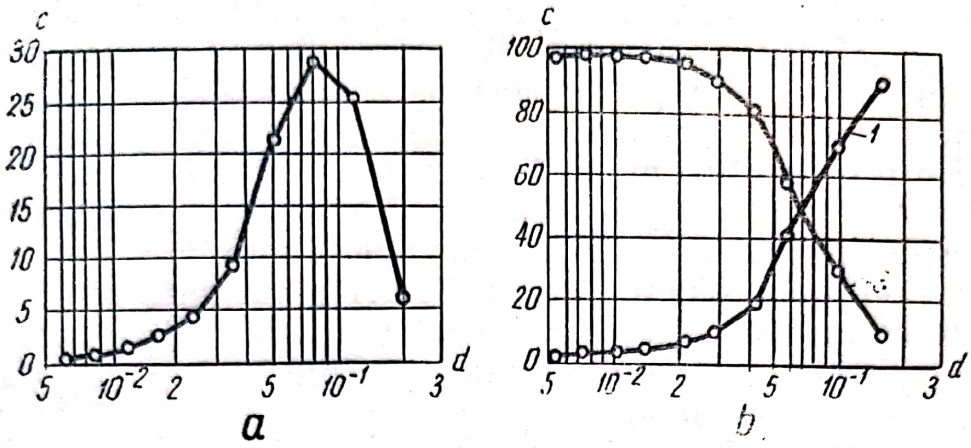


Fig. 55. Rezultatele analizei prin cernere, reprezentate în coordonate semilogaritmice :

a — curba diferențială de distribuție ; *b* — curba integrală de distribuție : *1* — a trecerilor ; *2* — a resturilor.

rea metodei, efectuate de noi cu produse cristaline din cristalizoare de diferite tipuri, a arătat că această metodă nu poate fi considerată universală.

Analiza prin cernere constituie metoda de bază pentru determinarea compoziției granulometrice a precipitatelor cristaline. Ea este potrivită în special pentru cristalele izometrice, cum sînt NaCl, $NaNO_3$ și altele. Pentru cristalele cu formă alungită, de plăcuțe sau ace ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) metoda este mai puțin potrivită. Dimensiunea minimă a particulelor care se pot determina nemijlocit folosind metoda prin cernere este de 0,04—0,05 mm, ceea ce corespunde ca dimensiune ochiurilor celor mai fine site.

În cazuri rare cînd trebuie clarificată distribuția pe dimensiune a fracțiunilor mărunte, poate fi folosită analiza microscopică [8], care constă din determinarea dimensiunii unui mare număr

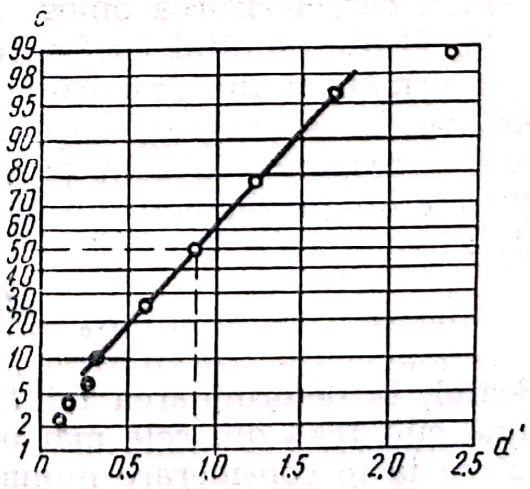


Fig. 56. Rezultatele analizei prin cernere, reprezentate în diagramă liniară.

de particule din probă, la un microscop înzestrat cu o scală specială. Particula de obicei se măsoară din două direcții perpendiculare și valoarea medie se ia drept dimensiune a particulei. Analiza microscopică nu permite determinarea fracțiunii în procente masă, ci arată doar numărul procentual al particulelor din probă. La o mărire puternică și o bună iluminare, cu această metodă se pot măsura particule cu dimensiunea pînă la 0,001 și chiar 0,0002 mm.

Compoziția granulometrică a particulelor mărunte poate fi determinată de asemenea cu ajutorul analizei prin sedimentare [9, 10], alegînd un lichid inert corespunzător, precum și prin metoda clasificării hidraulice sau pneumatice.

Pe baza datelor compoziției granulometrice se pot determina mărimile care caracterizează dimensiunea și omogenitatea medie a produsului.

După cum se știe, în funcție de destinația ulterioară, dimensiunea medie a granulelor poate fi exprimată în moduri diferite : prin dimensiunea medie ponderată [11], prin numărul particulelor în produs [5], prin diametrul echivalent [12] și altele [13—16]. Credem că caracterizarea mărimii medii a produsului cristalin se exprimă cel mai corect prin dimensiunea medie ponderată d_m, care poate fi determinată prin metoda aditivității din relația [11] :

$$d_m = m_1 d_1 + m_2 d_2 \ldots + m_n d_n = \sum m_i d_i \qquad (18)$$

în care : $m_1, m_2 \ldots, m_n$ reprezintă conținutul fracțiunilor de produs în părți de masă ;

$d_1 d_2 \ldots, d_n$ — dimensiunea medie a cristalelor în aceste fracțiuni (media aritmetică a dimensiunii ochiurilor prin care fracțiunea respectivă a trecut și a sitei pe care ea a fost reținută).

Pentru caracterizarea omogenității produsului cristalizat se folosește [6, 7] așa-numitul coeficient de abatere K_0, care se determină în felul următor : din dimensiunea ochiului sitei d_{84}, care corespunde la 84% pe curba integrală a rebutului, se scade dimensiunea ochiului d_{16} care corespunde la 16% pe aceeași curbă ; diferența obținută se împarte la dublul diametrului mediu d_{50} și se înmulțește cu 100, respectiv :

$$K_0 = \frac{d_{84} - d_{16}}{2\, d_{50}} \cdot 100$$

Astfel, la determinarea lui K_0 din masa totală a produsului se elimină cîte 16% din cele mai mici și cele mai mari fracțiuni și în calcul se ia în considerare numai restul de 2/3 din produs.

Scanned with OKEN Scanner

Cu cît coeficientul de abatere K_0 este mai mic, cu atît mai omogen este produsul. Acest coeficient, introdus inițial pentru caracterizarea omogenității zaharurilor [6], a fost utilizat mai tîrziu și pentru alte produse [17].

Diagramele prezentate anterior privind rezultatele analizelor prin cernere, indică existența unei funcții continue de distribuție a particulelor după dimensiuni. În funcție de condițiile de cristalizare, aceste funcții, după cît se pare, se pot supune anumitor legi. Într-adevăr, curbele diferențiale de distribuție au un maxim, iar în alte cazuri (introducerea cristalelor de însămînțare, prezența unei eroziuni însemnate etc.) prezintă două sau mai multe maxime. Curbele integrale de distribuție, în sisteme de coordonate liniare (și semilogaritmice) au o formă caracteristică de „S". La cristalizarea zahărului tos, rezultatele analizei prin cernere pot fi reprezentate în coordonate de probabilități liniare sub forma unei linii drepte [6].

S-au făcut multe încercări în scopul de a găsi o expresie empirică [6, 7, 18] sau teoretică [19—30] pentru calculul funcțiilor de distribuție a particulelor după dimensiuni, în funcție de tipul aparatului de cristalizare și de regimul său de lucru. Pînă în prezent însă această problemă nu este încă rezolvată. Unele neconcordanțe ale condițiilor reale față de ipotezele admise în calculele teoretice duc adesea la neconcordanțe între rezultatele calculate și cele reale [22].

Influența naturii sării cristalizate

Dimensiunea cristalelor obținute prin cristalizare în masă, dacă celelalte condiții sînt constante, depinde de proprietățile fizico-chimice ale sării cristalizate și, în primul rînd, de capacitatea ei de a forma soluții suprasaturate. Într-adevăr, din soluții care nu sînt capabile să realizeze o suprasaturație cît de cît vizibilă, masa principală a substanței cristalizate se separă sub forma unor germeni care se formează mereu, în timp ce viteza lor de creștere este foarte redusă. Pentru asemenea săruri, viteza de formare a germenilor predomină față de viteza lor de creștere, în urma cărui fapt, cum este de așteptat, se formează un produs microcristalin. Dimpotrivă, pentru sărurile care formează soluții cu un înalt grad de suprasaturație, viteza de creștere a cristalelor este mare și în aceste condiții este posibil să se obțină un produs macrocristalin.

Examinarea numeroaselor date din literatura de specialitate și experiența noastră în lucrări privind cristalizarea diferitelor săruri, confirmă întrutotul această ipoteză. Astfel, se poate formula următoarea regulă : dimensiunea cristalelor obținute prin cristalizare în

Scanned with OKEN Scanner

masă, în condiţii identice, este cu atît mai mare cu cît tendinţa sării respective de a forma soluţii suprasaturate este mai puternică.

Capacitatea diferitelor săruri anorganice de a forma soluţii suprasaturate a fost examinată anterior (v. Capitolul 2), de aceea pe baza datelor din tabelul 2, regula prezentată poate fi formulată astfel: dimensiunea cristalelor care se obţin, în condiţii identice, creşte cu mărirea produsului dintre valenţele ionilor care compun sarea, precum şi cu mărirea numărului de molecule de apă de cristalizare care intră în compoziţia ei.

Tabelul 2 poate fi folosit la proiectarea utilajului de cristalizare. Într-adevăr, dacă la un anumit regim de funcţionare a cristalizorului, de construcţie dată, pentru sarea care cristalizează este cunoscută mărimea d_m atunci, în cazul funcţionării acestui aparat în acelaşi regim, dar pentru cristalizarea altor săruri, se poate stabili orientativ, cu ajutorul tabelului 2, în ce direcţie se va modifica mărimea cristalelor obţinute.

Influenţa regimului de funcţionare a aparatului asupra dimensiunii cristalelor se examinează în partea a doua a cărţii.

Influenţa agitării soluţiei

Viteza de deplasare a soluţiei la cristalizare constituie unul dintre factorii principali care determină dimensiunea cristalelor obţinute.

În lucrări [31—38] referitoare la cristalizarea izohidrică a diferitelor săruri [KCl, KNO_3, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] care se deosebesc între ele prin proprietăţi fizico-chimice şi cristalografice, am arătat că trecerea de la cristalizarea în repaus, la cristalizare cu agitarea soluţiei, duce la micşorarea bruscă a mărimii cristalelor şi anume cu creşterea vitezei de amestecare are loc micşorarea treptată a dimensiunii medii a cristalelor.

Tabelul 4

Variaţia dimensiunii medii ponderate a cristalelor de produs d_m la diferite viteze de rotaţie a agitatorului n

Viteza de rotaţie a agitatorului		Substanţe care cristalizează						
rad/s	rot/min	KCl	KNO_3	$NaNO_3$	$Pb(No_3)_2$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
0,063	0,6	0,45	0,89	0,93	0,69	1,69	1,72	1,80
0,63	6	0,39	0,61	0,45	0,51	0,90	0,84	0,99
6,3	60	0,37	0,43	0,30	0,23	0,46	0,57	0,58
18,9	180	0,23	0,23	0,28	0,14	—	0,39	0,27

Scanned with OKEN Scanner

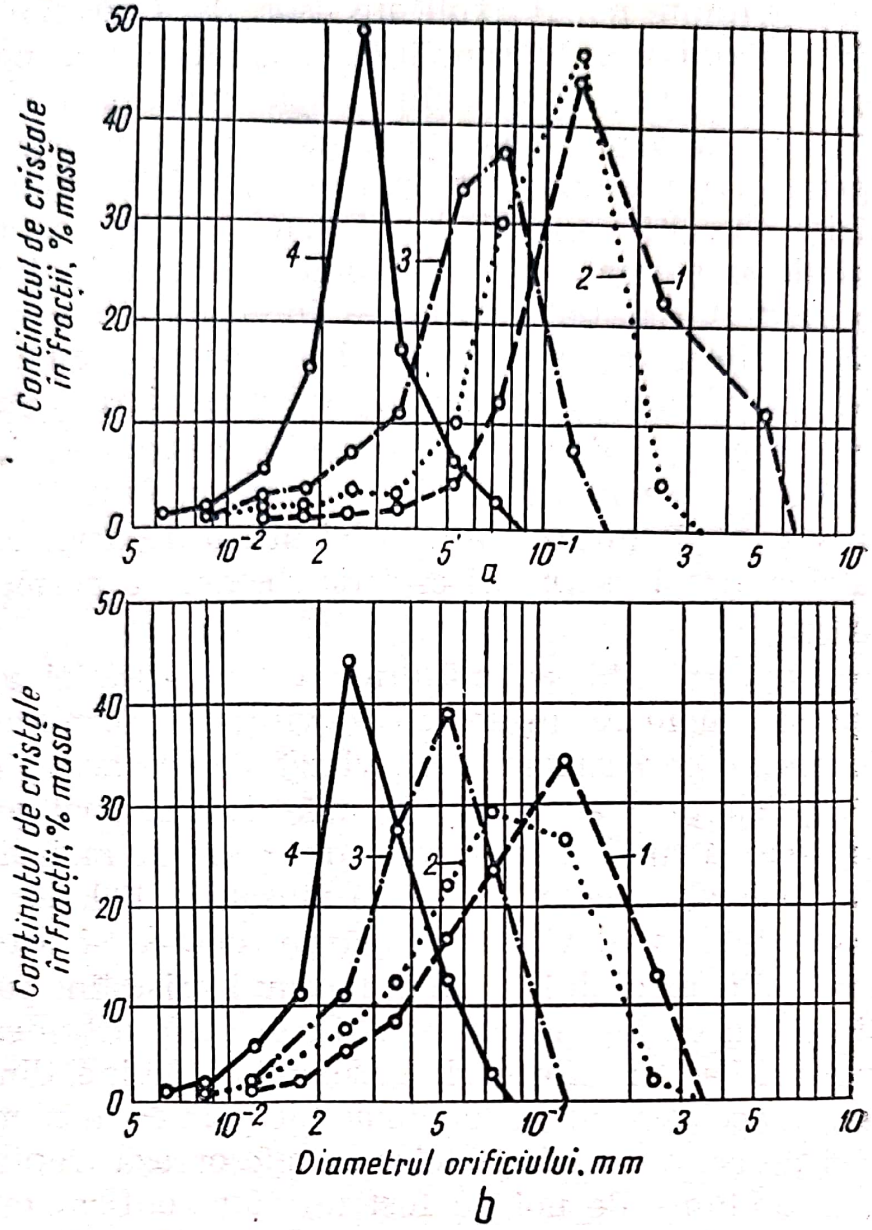


Fig. 57. Compoziţiile granulometrice ale cristalelor de $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (*a*) şi de $NaNO_3$ (*b*), obţinute la diferite turaţii ale agitatorului (rad/s);
1 — n=0,063; *2* — n=0,63; *3* — n=6,3; *4* — n =18,9.

În fig. 57 sînt prezentate rezultatele analizelor prin cernere ale cristalelor de $NaNO_3$ şi $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ în funcţie de turaţia agitatorului, iar în tabelul 4 este arătată influenţa aceluiaşi factor asupra dimensiunii medii ponderate d_m a cristalelor diferitelor săruri, calculată pe baza datelor compoziţiei granulometrice. Cristalizarea tuturor sărurilor s-a efectuat în aceleaşi condiţii, cu excepţia turaţiei agitatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatele obținute pot fi explicate ușor, dacă pornim de la faptul că soluțiile suprasaturate constituie sisteme eterogene. În acest caz, cu creșterea turației agitatorului, după cum s-a arătat în capitolul 2, trebuie să crească viteza de formare a germenilor pe seama eliminării, prin inerție, a unor „embrioane" instabile din zonele sărăcite și încălzite datorită formării lor, în zone învecinate mai bogate și mai reci unde creșterea germenilor pînă la dimensiuni stabile este facilitată în mod substanțial. Creșterea intensității mișcării soluției mărește însă și viteza de creștere a cristalelor pe seama accelerării transferului prin difuziunea substanței care cristalizează pe fețele lor.

Micșorarea treptată a dimensiunii medii a cristalelor, d_m, cu creșterea vitezei de agitare indică, înainte de toate, faptul că influența cantitativă a vitezei de mișcare a soluției atît asupra vitezei de creștere a cristalelor, cît și asupra vitezei de formare a germenilor, este aproximativ egală.

Micșorarea mărimii d_m pe măsura creșterii turației agitatorului permite să presupunem că, în acest caz, viteza de formare a germenilor întrece, într-o oarecare măsură, viteza de creștere a cristalelor. Aceasta se explică prin aceea că, pe măsura creșterii gradului de turbulență, mișcarea turbulentă devine din ce în ce mai divizată sub aspectul vîrtejurilor și zonelor cu viteză pulsatorie [39, 40]. La o mișcare turbulentă intensă devine posibilă antrenarea și aruncarea, în zone învecinate ale mediului, a unor formații cristaline — „pregermeni" — din ce în ce mai mărunte. Prin urmare, acțiunea de accelerator al agitării asupra formării germenilor devine din ce în ce mai eficientă. În același timp influența agitării din ce în ce mai intense asupra vitezei de creștere a cristalelor se micșorează treptat [8, 41].

Rezultatele obținute de noi au fost ulterior confirmate și de alți autori pentru cristalizarea sărurilor anorganice [42, 43], a zaharozei [44] și a altor substanțe organice [45].

Într-o singură lucrare [46], la cristalizarea clorurii de amoniu, s-a stabilit că dimensiunea medie a cristalelor crește într-o oarecare măsură cu mărirea turației agitatorului de la 250 la 850 rot/min. Autorii n-au dat nici o explicație acestui fapt. Credem că aceasta se poate explica prin vitezele foarte mici de agitare a soluției, viteze la care mărirea turației agitatorului poate duce la rotirea întregii mase de soluție, micșorînd prin aceasta viteza de deplasare a agitatorului în raport cu lichidul, ceea ce este echivalent cu micșorarea acțiunii mecanice asupra soluției. Este de asemenea posibil ca, în urma schimbării condițiilor de cristalizare (a vitezei de mișcare a soluției și a ritmului de răcire), cristalele de NH_4Cl, după cum indică

Scanned with OKEN Scanner

însişi autorii lucrării respective, să se fi separat ori sub formă de dendrite, ori într-o formă cubică rotunjită.

Astfel, intensitatea mişcării soluţiei la cristalizare constituie unul dintre factorii principali care influenţează dimensiunea finală a cristalelor şi poate fi folosit în tehnica cristalizării în masă pentru obţinerea unui produs cu dimensiunea d_m cerută.

În legătură cu problema examinată menţionăm că vitezele mari ale mişcării soluţiei pot exercita şi o altă influenţă specifică asupra dimensiunii cristalelor ce se obţin, favorizînd eroziunea lor, pur mecanică. Într-una din lucrările noastre [32] s-a menţionat că eroziunea cristalelor devine vizibilă la turaţia agitatorului de circa 180 rot/min şi creşte brusc cu ridicarea în continuare a vitezei de rotaţie. S-a stabilit de asemenea că eroziunea mecanică a cristalelor în urma frecării lor între ele, de pereţii aparatului şi de braţele agitatorului creşte cu intensificarea agitaţiei soluţiei [38], a vitezei sale unghiulare [47], precum şi cu mărirea concentraţiei cristalelor în suspensie şi a duratei de şedere în aparat [47, 48]. Cristalele ce se obţin au o formă rotundă cu colţurile şi muchiile rotunjite, iar în produsul final creşte brusc cantitatea fracţiunilor fine. Eroziunea mecanică a cristalelor în cristalizoare a fost menţionată şi de alţi autori [49—51]. O acţiune erozivă deosebit de puternică exercită pompa centrifugă sau axială montată în circuit [48].

Cristalele diferitelor substanţe, după cum este de aşteptat, au o sensibilitate diferită la eroziune. Astfel, cristalele de $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ şi $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ au proprietăţi mecanice inferioare şi se erodează relativ uşor. Considerabil mai greu se supun eroziunii cristalele de $NaNO_3$.

Menţionăm de asemenea un fapt care în multe cazuri nu se ia în considerare de către tehnologii care exploatează instalaţiile de cristalizare. Este vorba de fărîmiţarea substanţială a cristalelor la separarea lor de soluţia mamă în centrifugile cu funcţionare continuă. Astfel, s-a stabilit [52] că, la separarea cristalelor de $K_2Cr_2O_7$ şi $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ de soluţia mamă, în centrifuge automate cu regim de funcţionare ciclic, tip АГ —1 800×700 (orizontale, cu descărcarea precipitatului cu cuţite, turaţia rotorului $n=60$ rad/s şi 76 rad/s), dimensiunea lor medie se micşorează aproximativ de 1,5 ori (tabelul 5).

După cum rezultă din tabelul 5, principala fărîmiţare a cristalelor de $K_2Cr_2O_7$ se observă în operaţia propriu-zisă de centrifugare şi nu în urma spălării sau a descărcării cu cuţite. Aceasta are loc în momentul căderii cristalelor pe rotorul aflat la o turaţie ridicată, cînd jetul de suspensie introdus perpendicular faţă de suprafaţa rotorului, este parcă tăiat de acesta.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5

Valoarea dimensiunii medii a cristalelor d_m (în mm) în diferite etape ale centrifugării

Dimensiunea medie a cristalelor				Dimensiunea medie a cristalelor			
după cristalizor	în centrifugă după			după cristalizor	în centrifugă după		
	centrifugare	spălare	descărcare cu cuțit		centrifugare	spălare	descărcare cu cuțit
$K_2Cr_2O_7$, $n=60$ rad/s				$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, $n=76$ rad/s			
0,29	0,25	0,22	0,20	0,46	0,41	—	0,30
0,32	0,19	0,17	0,17	0.60	0,54	—	0,41
0.32	0,21	0,20	0,20	0,66	0,62	—	0,52
0,31	0,19	0,17	0,17				

La centrifugarea cristalelor de $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ fărîmițarea are loc în principal la descărcarea precipitatului cu cuțite. Se poate presupune că în urma măririi turației rotorului la 76 rad/s, forța centrifugă mai mare favorizează de asemenea îndesarea precipitatului care se desprinde mai greu de pe pereți. De aceea tăierea precipitatului cu cuțitul duce la erodarea cristalelor.

Fărîmițarea cristalelor la centrifugare este menționată și în alte lucrări din literatura de specialitate [17].

Influența suprasaturației soluției

Cel de al doilea factor important care influențează dimensiunea cristalelor obținute este suprasaturația soluției.

După cum rezultă din ecuațiile (9) și (17), cu mărirea gradului de suprasaturație crește atît viteza de formare a germenilor, cît și viteza lor de creștere, aceasta din urmă însă depinde în mai mică măsură de suprasaturație.

Dependența teoretică între mărimile indicate este reprezentată în fig. 58 [27]. Raportul Λ/I, care determină dimensiunea cristalelor obținute, scade în mod simțitor cu creșterea suprasaturației. Astfel, pentru a obține un produs cu cristale mari, procesul trebuie să aibă loc la o suprasaturație redusă, deși aceasta atrage după sine scăderea în mare măsură a productivității cristalizorului.

Practic, suprasaturația exercită o influență mai redusă asupra mărimii granulelor de produs, decît ceea ce rezultă din fig. 58 (v. curba Λ/I).

În literatura tehnică există doar cîteva lucrări consacrate variației compoziției granulometrice a cristalelor în funcție de viteza de cristalizare. Într-una din acestea [53] s-a stabilit că creșterea vitezei

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

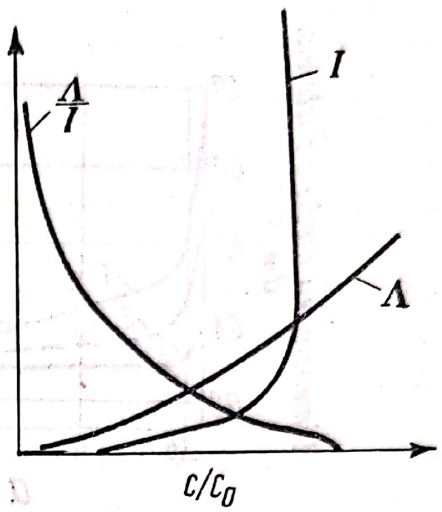


Fig. 58. Variația vitezei de formare a germenilor I, a vitezei de creștere a cristalelor Λ și a raportului acestor viteze Λ/I cu gradul de suprasaturație a soluției C/C_0.

de răcire a soluțiilor de clorură de calciu de 70 de ori duce la micșorarea dimensiunii cristalelor obținute doar de 2,5 ori.

Cercetările speciale efectuate de noi [31, 33] ne-au permis să constatăm că mărirea vitezei de răcire a soluțiilor de 10—15 ori în cazul agitării lor intense practic nu influențează compoziția granulometrică a cristalelor de KNO_3 și $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$; la turații mici ale agitatorului se observă doar o micșorare neînsemnată a dimensiunii cristalelor. În același timp s-a constatat că în cazul măririi vitezei de cristalizare crește în mod simțitor conținutul de cristale-agregate în produs.

Ulterior [38] a fost studiată influența comună a vitezei de răcire și a intensității agitării soluțiilor într-un interval larg de valori; viteza de cristalizare a variat de 75—120 de ori, iar viteza de agitare de 300 de ori. Rezultatele experiențelor, reprezentate în fig. 59 arată că dimensiunea medie a cristalelor de KNO_3 și $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ se micșorează cu mărirea vitezei de răcire a soluțiilor la turația constantă a agitatorului n) și cu creșterea intensității de agitare (la o durată constantă a răcirii) *.

După cum rezultă din figură, influența vitezei de răcire asupra mărimii d_m este cu atît mai pronunțată, cu cît viteza de rotație a agitatorului este mai redusă. De exemplu, la reducerea duratei de cristalizare a soluțiilor de ferocianură de potasiu de 120 ori, mărimea d_m se micșorează la $n=0{,}063$ rad/s de 4,5 ori, la $n=0{,}63$ rad/s numai de 2,7 ori, iar la $n=18{,}9$ rad/s ea practic nu depinde de viteza de cristalizare a soluției. Influența intensității de agitare asupra dimensiunii

* Faptul că la $n>6{,}3$ rad/s mărimea d_m pentru cristalele de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ în experiențele cu $\tau=600$ min este mai mică decît valoarea ei la $\tau=60$ mn se explică prin eroziune mecanică a cristalelor datorită vitezelor ridicate de agitare și duratei lungi a experienței.

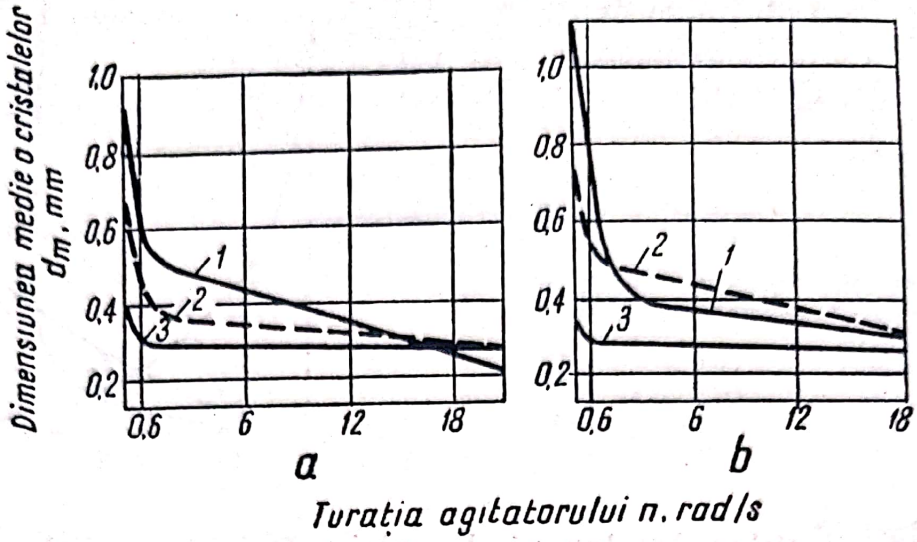


Fig. 59. Variația dimensiunii medii d_m (mm) a cristalelor de KNO_3 (*a*) și $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (*b*) cu turația agitatorului n (rad/s) și cu timpul de răcire τ:
1 — τ=600 min; *2* — τ=60 min; *3* — τ=8 . . . 5 min.

cristalelor obținute crește însă cu reducerea vitezei de răcire a soluției. Astfel, la cristalizarea $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ cu mărirea turației de 300 de ori dimensiunea medie a cristalelor la τ=600 min se micșorează de 7,5 ori, la τ=60 min numai de 4,5 ori, iar la τ=5 min doar de 1,5 ori.

Astfel, la o răcire lentă a soluțiilor care cristalizează, respectiv în domeniul suprasaturațiilor relativ reduse, dimensiunea cristalelor care se obțin este determinată în principal de către factorul hidraulic: intensitatea mișcării soluției. În schimb, la o răcire rapidă, respectiv la cristalizarea din soluții puternic suprasaturate, influența principală asupra compoziției granulometrice a produsului o exercită mărimea însăși a suprasaturației și nu intensitatea agitării. De aici rezultă concluzia că în cristalizoarele mecanice cu agitare intensă a soluției, se poate varia viteza de cristalizare, prin urmare și productivitatea aparatului, în limite largi, fără a modifica practic dimensiunea cristalelor obținute. (Aici deocamdată nu se examinează influența vitezei de cristalizare asupra purității produsului, a încrustării pereților aparatului cu sare etc.).

Această regulă a fost confirmată de noi și în lucrările ulterioare privind experimentarea aparatelor industriale și semiindustriale. Astfel, la cristalizarea izohidrică a $NaNO_3$ și $K_2Cr_2O_7$ într-un aparat cu recircularea suspensiei, mărirea vitezei de răcire de 17 ori a dus la micșorarea mărimii d_m doar de două ori [47]. Creșterea productivității cristalizorului cu vid și cu recircularea suspensiei, la cristaliza-

rea $K_2Cr_2O_7$ [54] de două ori și la cristalizarea $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ [52] de trei ori, practic n-a adus nici o modificare în compoziția granulometrică a produsului. Același rezultat s-a obținut pentru $NaNO_3$ la ridicarea productivității cristalizorului cu vid de 10 ori [48]; aceasta însă a dus la creșterea gradului de agregare a produsului (prin care se înțelege raportul numărului de cristale agregate față de numărul lor total din produs).

Toate aceste rezultate pot fi explicate prin următoarele. Cu creșterea suprasaturației soluției se mărește concentrația germenilor submicroscopici și este ușurată agregarea lor reciprocă sau cu cristalele în creștere. Drept argument indirect în acest sens servește creșterea substanțială a gradului de agregare a produsului pe măsura măririi vitezei de cristalizare. Astfel, cu cît suprasaturația soluției este mai mare, cu atît mai mare este probabilitatea creșterii prin blocuri și cu atît mai mult viteza reală de creștere a cristalului depășește pe cea teoretică, determinată din ecuația (17). Pe de altă parte, cu mărirea suprasaturației crește și viteza de apariție a germenilor însă nici pe de parte nu toți formează în continuare cîte un cristal independent. Multe din ele se unesc între ele sau se atașează la macrocristale, mărind viteza lor de creștere. De aceea, cu cît suprasaturația este mai mare, cu atît mai redus este numărul relativ de germeni apăruți care cresc în cristale independente și cu atît mai redusă este viteza lor reală de formare în comparație cu cea teoretică, determinată cu ecuația (9).

Astfel, prin schimbarea vitezei de cristalizare doar de cîteva ori, raportul dintre mărimile I și Λ se modifică relativ puțin și numai în cazul unei creșteri foarte mari a vitezei de cristalizare (de zeci și sute de ori) viteza de formarea a germenilor întrece pe cea a creșterii lor, ceea ce duce la micșorarea dimensiunii cristalelor obținute.

Influența temperaturii de cristalizare

Din ecuațiile (9) și (17) rezultă că schimbarea temperaturii influențează atît viteza de formare a germenilor, cît și viteza lor de creștere, iar această influență se manifestă într-o măsură mai mare în procesul de apariție a germenilor.

Studierii influenței simultane a temperaturii asupra ambelor etape ale procesului, deci și asupra compoziției granulometrice a cristalelor, i-au fost consacrate cercetările speciale [37] privind cristalizarea izohidrică a soluțiilor apoase de KCl, $NaNO_3$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Fiecare sare cercetată a fost cristalizată în două intervale de temperatură Δt cu aceeași viteză. Cristalizarea KCl,

Scanned with OKEN Scanner

$NaNO_3$ și a $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ s-a efectuat în intervalul 60—25 °C și 80—45 °C, respectiv diferența de temperatură a constituit 35 °C. Deoarece cu schimbarea temperaturii solubilitatea KCl și a $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ variază practic liniar, cantitatea de cristale care se separă din soluție nu depinde de domeniul de temperatură al cristalizării. La cristalizarea $NaNO_3$ randamentul în sare, în domeniul temperaturilor mai joase, a fost ceva mai mare (12%). Soluțiile de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ s-au cristalizat în intervalele 65—24 °C și 80—48 °C, domeniile de temperatură fiind alese astfel ca în ambele cazuri să se separe aceeași cantitate de sare.

Rezultatele experiențelor, prezentate în tabelul 6, arată că cristalizarea în domeniul temperaturilor mai ridicate, restul condițiilor fiind identice, favorizează mărirea dimensiunii medii a cristalelor de produs. Din tabel se vede că la ridicarea temperaturii de cristalizare cu 20 °C d_m crește cu 10 pînă la 25%, în funcție de tipul sării cristalizate.

Tabelul 6

Variația dimensiunii medii a cristalelor d_m (în mm) în funcție de intervalul de temperatură al cristalizării Δt (°C) și de turația agitatorului

Turația agitatorului n rad/s (rot/min)	Dimensiunea medie a cristalelor							
	KCl		$NaNO_3$		$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$		$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	
	Δt=60—25	Δt=80—45	Δt=60—25	Δt=80—45	Δt=60—25	Δt=80—45	Δt=65—24	Δt=80—48
0 0,)	0 45	0,60	0,93	0,99	1 72	2,05	—	—
0,63 (6,0)	0,39	0,44	0,45	0,69	0,84	0,87	0,94	1,08
6,3 (60)	0 37	0,39	0,30	0,37	0 57	0,61	0,49	0,62
18,9 (180)	0,23	0,33	0,28	0,33	0,39	0,42	—	—

Rezultate similare au fost obținute [55] într-o instalație semiindustrială la cristalizarea în vid a sulfatului de amoniu (fig. 60) și la cristalizarea zaharozei din soluții apoase [44].

Rezultatele prezentate indică faptul că cu ridicarea temperaturii creșterea cristalelor se accelerează într-o măsură mai mare decît în procesul de formare a germenilor. Acest fapt se poate explica, după cît se pare, prin micșorarea hidratării ionilor, ceea ce ușurează simțitor trecerea lor din stratul semiorganizat direct în rețeaua cristalină, favorizînd prin aceasta creșterea mai rapidă a cristalelor. Este posibil ca un oarecare rol să-l aibă, de asemenea, reducerea viscozității soluției,

Scanned with OKEN Scanner

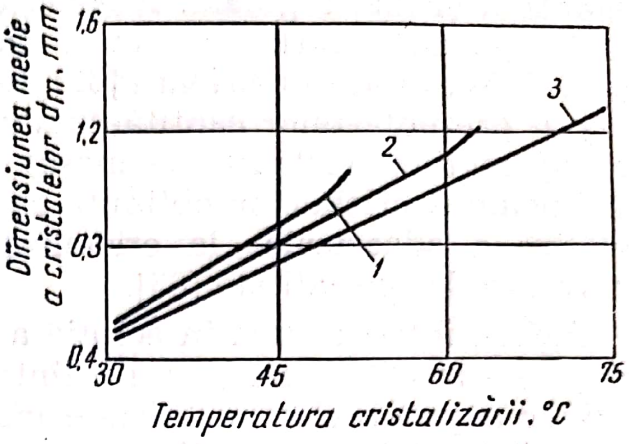


Fig. 60. Variaţia dimensiunii medii a cristalelor d_m cu temperatura de cristalizare într-un aparat cu vid la diferite concentraţii ale soluţiei de alimentare $(NH_4)_2SO_4$:

1 — concentraţia $(NH_4)_2SO_4$ 560 kg/m³; 2 — concentraţia 620 kg/m³; 3 — concentraţia 640 kg/m³.

ceea ce accelerează transportul substanţei prin difuziune la feţele cristalului în creştere.

Menţionăm că, variind temperatura de cristalizare, se poate provoca separarea din soluţie a diferitelor modificaţii polimorfe ale cristalelor sau se poate schimba gradul lor de hidratare.

Influenţa impurităţiilor solubile

S-a menţionat înainte că prezenţa în soluţie chiar a unor cantităţi neînsemnate de impurităţi diferite pot exercita o influenţă puternică asupra vitezei de creştere a unor feţe ale cristalului, asupra formei, culorii sale etc.

În ultimul timp la cristalizarea în masă se adaugă în soluţie, din ce în ce mai des, substanţe cu o activitate chimică specială — modificatori — care favorizează obţinerea unui produs macrocristalin. Astfel, la cristalizarea clorurii de potasiu s-a constatat [56, 57] că în prezenţa unor mici cantităţi de $PbCl_2$ (0,01% mol) sau $K_4Fe(CN)_6$ (0,1%) în soluţie, se formează cristale de KCl foarte mari şi bine conturate. Conform unui brevet francez [58], pentru obţinerea clorurii de calciu cu granule mari, în soluţie trebuie introduse de la $3 \cdot 10^{-3}$ pînă la $20 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ substanţe superficial active (amine alifatice primare sau sărurile lor, alchil-sulfaţi sau alchil-sulfonaţi). Pentru creşterea dimensiunii cristalelor se recomandă [59] de asemenea folosirea hexametafosfatului de sodiu $(NaPO_3)_6$, a cărui acţiune este deosebit de eficace în prezenţa ionilor de Mn^{2+} (sau Mg^{2+}). În acest caz, de exemplu, NH_4Cl cristalizează sub forma unor cuburi mari şi nu dendrite, iar KCl şi KBr sub forma unor octaedre mari.

La cristalizarea sărurilor care formează cristale dendritice (de tipul NH_4Cl) se recomandă [60] să se adauge în soluţie 0,002% poliacrilamină, care favorizează obţinerea unor cristale cu o formă mai

Scanned with OKEN Scanner

compactă şi mai regulată. Adăugarea boraxului la soluţiile de sulfat de magneziu favorizează formarea unor cristale de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ mari şi de calitate superioară [61]. La cristalizarea azotatului de plumb [62] în prezenţa unor cantităţi reduse de coloranţi organici — albastru de metilen ($1{,}9 \cdot 10^{-3}\%$ masă) şi albastru de tionină ($1 \cdot 10^{-2}\%$) dimensiunea cristalelor obţinute creşte de 2—3 ori. Alte exemple de folosire a adaosurilor la cristalizări industriale sînt prezentate în literatura de specialitate [63].

Astfel, introducerea în soluţie a unor cantităţi reduse de adaosuri active — modificatori — reprezintă o metodă de perspectivă pentru obţinerea produselor cu cristale mari în operaţiile de cristalizare în masă. Întrucît concentraţia acestor adaosuri în soluţie este de obicei foarte mică (sutimi sau miimi de procente), folosirea lor nu trebuie să exercite o influenţă sensibilă asupra cheltuielilor de producţie, cu atît mai mult cu cît într-o serie de cazuri substanţele care se adaugă pot fi deşeuri ale altor fabricaţii. În acelaşi timp, obţinerea cu ajutorul acestor adaosuri a unui produs cu granule mari permite să se accelereze şi să se ieftinească în mod substanţial efectuarea operaţiilor tehnologice ulterioare ca centrifugarea, spălarea, uscarea.

Aplicarea largă a acestei metode este împiedicată de slaba sa rezolvare teoretică. Din acest motiv, alegerea modificatorilor corespunzători, precum şi stabilirea concentraţiei lor efective în soluţie cere organizarea unui mare număr de încercări şi se transformă, de fapt, într-un studiu prin metoda aproximaţiilor succesive.

În prezent nu există o părere unitară cu privire la influenţa modificatorilor asupra creşterii dimensiunii cristalelor în produs. În cazurile cele mai frecvente se presupune [56, 57] că adaosurile lărgesc domeniul stării metastabile, în urma cărui fapt este posibilă mărirea suprasaturaţiei soluţiei, astfel că viteza de creştere a cristalelor se măreşte în mod substanţial fără formarea de noi germeni.

Uneori se expun consideraţii generale asupra faptului că în prezenţa impurităţilor scade viteza de apariţie a centrelor de cristalizare, datorită modificării tensiunii superficiale şi a energiei de activare a procesului de formare a germenilor [64]. Unii autori [65, 66] explică influenţa adaosurilor prin micşorarea lucrului mecanic de formare a germenilor bidimensionali şi prin mărirea corespunzătoare a vitezei de creştere a cristalelor.

S-a expus ipoteza [62] că prezenţa în soluţie a substanţelor superficial active, capabile să se adsoarbă pe feţele cristalului, favorizează formarea unor dislocaţii, uşurînd şi accelerînd în mod substanţial creşterea cristalelor. Acest lucru a fost menţionat şi de alţi autori [67, 68].

Scanned with OKEN Scanner

În sfîrșit, nu este exclus ca impuritățile active să favorizeze scăderea gradului de hidratare a ionilor în soluție și să ușureze prin aceasta trecerea lor din stratul semiorganizat în rețeaua cristalină și, prin urmare, să mărească viteza de creștere a cristalelor.

Metode tehnice pentru mărirea dimensiunii cristalelor

Introducerea cristalelor de însămînțare. În aproape toate lucrările privind cristalizarea în masă din soluții se menționează că dimensiunea cristalelor poate fi mărită în mod substanțial pe seama introducerii în soluție a unor cristale de însămînțare. În tehnica cristalizărilor industriale această metodă se folosește foarte rar și nu se cunoaște aplicarea ei, cu excepția proceselor de cristalizare a zaharozei din soluții apoase [69, 70].

În lucrările experimentale relativ puțin numeroase, care au fost consacrate influenței cristalelor de însămînțare asupra procesului de cristalizare, s-au studiat asemenea probleme ca : raportul dintre creșterea masei și suprafața cristalelor de însămînțare în cursul operației de cristalizare [18] ; variația compoziției granulometrice a precipitatului cristalin în funcție de dimensiunea cristalelor de însămînțare [71] sau de cantitatea lor [72] ; condițiile de formare a germenilor noi [73] ; viteza de creștere a cristalelor de însămînțare în funcție de dimensiunea lor [8] ; cinetica cristalizării în prezența cristalelor de însămînțare [74, 75] ; creșterea cristalelor de însămînțare introduse în soluții suprasaturate [76, 77].

Examinînd lucrările indicate, se poate trage concluzia că în majoritatea cazurilor introducerea cristalului de însămînțare în soluție mărește în mod neînsemnat dimensiunea cristalelor, iar uneori exercită chiar o influență contrară. Aceasta este confirmată deosebit de evident de experiențele minuțios efectuate privind cristalizarea KCl [72] și $NaNO_3$ [11, 78] care au arătat că, independent de cantitatea și dimensiunea cristalelor de însămînțare introduse, de ritmul de răcire a soluției și de viteza agitării ei, se formează un mare număr de germeni noi care, datorită suprafeței lor specifice foarte dezvoltate, scad în mare măsură eficacitatea cristalului de însămînțare introdus. S-a mai arătat [11] că în domeniul vitezelor de agitare reduse a soluției, dimensiunea medie a cristalelor, în cazul introducerii cristalului de însămînțare, este chiar mai mică decît în condițiile de cristalizare fără însămînțare.

De asemenea, trebuie menționat că nu există suficientă claritate în problema eficacității utilizării cristalelor de însămînțare în diferite cazuri concrete, de aceea se expun doar unele ipoteze.

Scanned with OKEN Scanner

Se poate afirma, cu un grad de precizie suficient de mare, că folosirea cristalelor de însămînțare trebuie să fie cu atît mai eficientă cu cît substanța are o tendință mai mare de a forma soluții suprasaturate. Într-adevăr, dacă se ia un caz limită, cînd sarea care cristalizează nu produce nici o suprasaturație cît de cît vizibilă, atunci la cea mai mică valoare a ei, în soluție va apare un mare număr de centre noi de cristalizare și cu toată utilizarea însămînțării nu se poate obține un produs cu granule mari.

Dimpotrivă, la cristalizarea sărurilor care formează soluții puternic suprasaturate, procesul poate fi condus în așa fel încît suprasaturația apărută să fie descărcată pe suprafața cristalelor de însămînțare, prevenind prin aceasta apariția unor germeni noi. Acest fapt este confirmat în practica industrială de utilizarea cristalelor de însămînțare la cristalizarea zahărului din soluții apoase, care chiar la o suprasaturație considerabilă au o mare stabilitate.

Pentru aprecierea orientativă a eficacității utilizării însămînțării se pot folosi datele din tabelul 2 care caracterizează capacitatea diferitelor săruri de a forma soluții suprasaturate. Din acest punct de vedere folosirea cristalelor de însămînțare la cristalizarea sărurilor din grupa I și II nu este indicată, în schimb este eficientă la cristalizarea sărurilor din grupa V și mai ales din grupa VI.

Se poate presupune că pentru fiecare condiție concretă există o cantitate optimă de cristale de însămînțare (pentru cristalele de o anumită dimensiune) care permit obținerea unui produs cu cristalele cele mai mari. Micșorarea cantității de cristale de însămînțare reduce mărimea suprafeței cristaline în soluție în asemenea măsură, încît ea poate deveni insuficientă pentru preluarea întregii suprasaturații. Aceasta duce la formarea germenilor noi și la micșorarea dimensiunii medii a granulelor în produs. Același rezultat se obține și la mărirea cantității cristalelor de însămînțare introduse.

Se poate afirma că introducerea cristalelor de însămînțare este cu atît mai eficientă cu cît este mai redusă viteza de creare a suprasaturației în soluție. În acest caz însă scade în mod corespunzător și productivitatea aparatului.

Evacuarea celor mai mici cristale din aparat. Aceasta reprezintă de asemenea o metodă tehnică care se folosește pentru mărirea dimensiunii medii a granulelor de produs. Într-adevăr, îndepărtarea centrelor suplimentare de cristalizare reduce numărul cristalelor care cresc concomitent în soluție, favorizînd creșterea fiecăreia din ele într-o măsură mai mare. Utilitatea acestei metode devine evidentă, dacă se ține seama de faptul că cristalele mărunte care se îndepărtează, posedînd o suprafață specifică maximă, preiau o parte impor-

Scanned with OKEN Scanner

tantă din suprasaturație tocmai în cursul creșterii cristalelor, mărind însă dimensiunea doar într-o mică măsură.

Îndepărtarea cristalelor mărunte din sistem se folosește larg la cristalizoarele cu recirculare [4, 51, 79], precum și la cristalizoarele cu vid și cu recircularea suspensiei [49, 80—82]. Aceste cristale se îndepărtează de obicei prin decantoare — limpezitoare speciale sau se dizolvă, prin introducerea în aparat a aburului direct, cu recuperarea soluției obținute.

2. PURITATEA PRODUSULUI

Cristalizarea este una dintre cele mai eficiente metode de obținere a substanțelor în stare pură. Gradul de puritate a produsului obținut în acest caz depinde atît de condițiile de efectuare a procesului de cristalizare și a operațiilor auxiliare ulterioare (filtrare, spălare), cît și de caracterul impurităților însăși, prezente în soluție. Impuritățile pot fi împărțite în trei grupe mari : obișnuite (neizomorfe), izomorfe (precum și izodimorfe) și adsorbite. Impuritățile pot fi captate de cristale pe calea incluziunilor de soluție mamă (în acest fel în produs pot ajunge tot felul de impurități), ca urmare a formării cristalelor mixte (este caracteristic pentru impuritățile izomorfe și izodimorfe), precum și în urma adsorbției impurităților de către fețele cristalelor în creștere (în cazul prezenței în soluție a unor impurități adsorbabile).

În funcție de caracterul impurităților pentru mărirea purității cristalelor pot fi folosite metode diferite.

Impurități obișnuite (neizomorfe)

Aceste impurități trec în produsul finit ca urmare a incluziunilor de soluție mamă în crăpăturile și porii cristalelor, pe locurile lor de alipire, precum și în urma spălării suprafeței cristalelor de către soluție.

Impurificarea cristalelor poate fi redusă prin purificarea prealabilă a soluțiilor inițiale, cu ajutorul spălării ulterioare a produsului sau pe calea recristalizării lui repetate. Pe lîngă aceasta, antrenarea impurităților obișnuite de către cristale depinde în mare măsură de condițiile de efectuare a procesului de cristalizare însăși, de intensitatea agitării soluției care cristalizează, precum și de suprasaturația ei.

Purificarea prealabilă a soluțiilor inițiale de impuritățile nedorite duce la scăderea concentrației acestora în soluția mamă, prin urmare,

Scanned with OKEN Scanner

și în produsul finit. În fabricile de reactivi chimici, de exemplu, una din fazele principale de fabricație a sărurilor anorganice este tocmai purificarea soluțiilor de impurități, în special de fier, metale grele, uneori de ioni SO_4^{2-} etc. [83]. Într-o serie de cazuri o asemenea purificare prealabilă a soluțiilor permite îmbunătățirea substanțială a calității produsului cristalin obținut [84—86].

Viteza de agitare a soluției la cristalizare exercită o influență puternică asupra impurificării cristalelor cu impurități obișnuite. Pe cale experimentală [35, 87—90] s-a stabilit că trecerea de la cristalizarea în repaus la cristalizare cu agitarea soluției, precum și intensificarea agitării soluției duc la micșorarea sistematică a conținutului acestor impurități în produs.

Rezultatele experiențelor privind cristalizarea azotatului de potasiu și a ferocianurii de potasiu în prezența clorurii de potasiu, prezentate în fig. 61, *a*, arată că la viteza maximă de rotație a agitatorului, $n = 18{,}9$ rad/s conținutul de ioni de clor în cristale scade cu 70—80% față de cristalizarea în repaus.

Dependența amintită se explică în felul următor : s-a arătat mai înainte că agitarea soluției împiedică depunerea cristalelor pe fundul și pe pereții aparaturii și prin aceasta previne posibilitatea concreșterii lor sub formă de druze. În cazul formării druzelor soluția mamă se include totdeauna între fețele cristalelor concrescute.

Pe lîngă aceasta, în urma agitării crește omogenitatea interioară a cristalelor individuale, deoarece se elimină curenții de concentrație în jurul lor, care favorizează incluziunile de soluție mamă. În sfîrșit, cu intensificarea agitării soluției, scade cantitatea de agregate în produs (fig. 61, *b*), prin urmare, se reduce și captarea soluției mame care totdeauna este inevitabilă în locurile de asociere a cristalelor

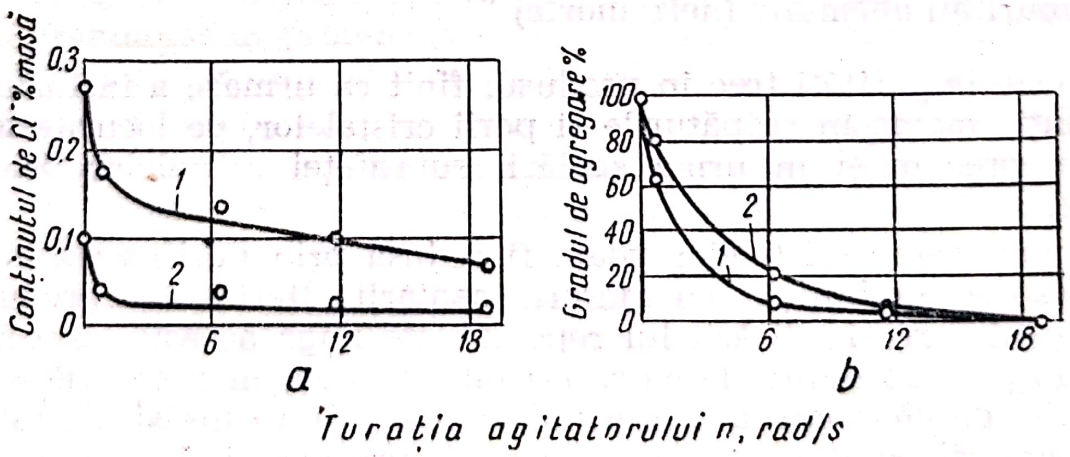


Fig. 61. Influența turației agitatorului, *n*, asupra conținutului de ioni de clor în produs *(a)* și asupra gradului de agregare a cristalelor *(b)*:

1 — pentru $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$; *2* — pentru KNO_3.

care formează agregatul. Prin urmare, un produs macrocristalin, obținut la o agitare redusă, nu trebuie apreciat ca fiind de calitate superioară.

Astfel, pentru obținerea unui produs pur, într-o serie de cazuri poate fi suficientă numai alegerea condițiilor hidraulice corespunzătoare desfășurării procesului de cristalizare.

Suprasaturația soluției la cristalizare influențează gradul de agregare a cristalelor [33] și, prin urmare, antrenarea de către acestea a soluției mame precum și puritatea produsului.

Într-un studiu special [89] privind cristalizarea izohidrică a KNO_3 și $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ în prezență de KCl s-a arătat că, în condiții identice odată cu reducerea vitezei de cristalizare (realizată printr-o răcire încetinită) scade gradul de agregare a produsului și crește puritatea lui chimică, determinată de conținutul de impurități Cl^- (tabelul 7).

Tabelul 7

Conținutul de Cl^- (în % masă) în cristale, în funcție de durata de cristalizare τ și de turația agitatorului n

τ h	n rad/s	Sistemul (substanța de bază + impuritatea)				
		$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O + KCl$			$KNO_3 + KCl$	
		gradul de agregare %	concentrația KCl, kg/m³		gradul de agregare %	concentrația KCl 30 kg/m
			21	42		
0,75–1,00	0,063	93	0,025	0,050	100	0,060
	0,63	68	0,020	0,045	100	0,054
	6,3	45	0,020	0,045	52	0,035
	18,9	2	0,010	0 020	18	0,044
9,5–10,5	0,063	67	0 020	0,050	79	0,035
	0,63	32	0,015	0 035	66	0,035
	6,3	5	0,015	0,025	6	0,026
	18,9	0	0,010	0,015	0	0,019

Din datele tabelului rezultă că, odată cu reducerea duratei de cristalizare (la celelalte condiții identice) se mărește în mod sistematic gradul de agregare a cristalelor și conținutul de impurități (Cl^-). Aceasta se poate explica numai prin aceea că, prin creșterea vitezei de răcire a soluției se mărește suprasaturația la care începe și se desfășoare în continuare cristalizarea [33, 91]. În aceste condiții mecanismul de creștere prin blocuri predomină față de cel datorat difuziunii moleculare, în urma cărui fapt cantități însemnate de soluție mamă sînt reținute în interstițiile dintre blocurile independente care concresc, iar cristalul însuși în procesul de creștere capătă o formă pronunțată de conglomerat de agregate.

Scanned with OKEN Scanner

Spălarea cristalelor. Cea mai însemnată parte a soluției mame, cu impurități conținute în ea, este concentrată pe suprafața cristalelor obținute. Cantitatea acestei soluții mame depinde de compoziția granulometrică a produsului și de modul de separare a suspensiei. Cu cît este mai redusă dimensiunea cristalelor, cu atît mai mare este suprafața lor specifică și, prin urmare, cu atît mai multă soluție mamă revine la unitatea de masă a cristalelor. Pe lîngă aceasta, un produs cu cristale mărunte se separă considerabil mai greu de soluție, deoarece are o rezistență specifică la filtrare mai mare.

Separarea suspensiei este cel mai indicat să se efectueze prin centrifugare, cînd umiditatea cristalelor, în funcție de dimensiunea și densitatea lor, este în medie de 2 pînă la 5%, în timp ce conținutul de umiditate în produs, după filtrare, variază de la 15 la 25%.

Pentru caracterizarea gradului de purificare a substanței de impuritățile neizomorfe, G. I. Gorștein [92, 93] propune utilizarea coeficientului de purificare K_p, reprezentînd raportul concentrației impurităților din soluția care se introduce la cristalizare, față de concentrația impurităților în produsul cristalin în urma incluziunilor de soluție mamă (concentrațiile se exprimă în raport cu substanța de bază) și care poate fi determinat din relația :

$$\frac{1}{K_p} = \frac{W}{100-W} \cdot \frac{C_m}{100-C_m} \cdot \frac{1}{1-\alpha} \qquad (19)$$

în care : W este umiditatea liberă a cristalelor după separarea suspensiei, în % masă ;

C_m — concentrația substanței de bază în soluția mamă, în % masă ;

α — gradul de cristalizare a substanței de bază, care se calculează din ecuația :

$$\alpha = \frac{100}{100-C_m} \cdot \frac{C_i-C_m}{C_i} \qquad (20)$$

în care C_i este concentrația substanței de bază în soluția inițială, înainte de cristalizare, în % masă.

Concentrațiile C_i și C_m în relațiile (19) și (20) corespund compoziției fazei solide care cristalizează (de exemplu : în cazul cristalohidratului $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mărimile C_i și C_m se exprimă în procente de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Din relația (19) rezultă că coeficientul de purificare a cristalelor de impuritățile neizomorfe, pe lîngă umiditatea liberă W și gradul de cristalizare α, depinde de concentrația substanței de bază în solu-

Scanned with OKEN Scanner

ția mamă C_m. Cu cît este mai mică solubilitatea sării, cu atît mai eficientă este purificarea ei de impurități. Rezultatele experiențelor [9], prezentate în tabelul 8, ilustrează aceasta.

Tabelul 8

Gradul de purificare a sării k_p de impurități neizomorfe la cristalizarea din soluții apoase (temperatura finală 20 °C)

Substanța de bază	Impuritatea	C_m % masă	α	k_p
$NaI \cdot 2H_2O$	Ca^{2+}	80	0,6	5
$NaI \cdot 2H_2O$	SO_4^{2-}	80	0,6	6
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	Ca^{2+}	32,6	0,28	18
K_2Cr2O_7	Ca^{2+}	10,9	0,53	37
$Ba(NO_3)_2$	Ca^{2+}	8,1	0,53	136
$Ba(NO_3)_2$*	Ca^{2+}	0,34	0,94	308

* S-a obținut prin salifiere cu acid azotic.

Pentru îndepărtarea soluției mame de pe suprafața cristalelor, acestea se spală cu apă. În scopul de a reduce dizolvarea produsului, se ia o cantitate minimă de apă rece, necesară doar pentru eliminarea soluției mame de pe suprafața cristalelor (în medie această cantitate reprezintă 0,1—0,2 kg de apă pentru 1 kg cristale).

Ținînd seama de spălare, ecuația (19) poate fi transcrisă sub forma [94] :

$$\frac{1}{k_p} = \frac{W}{100-W} \cdot \frac{C_m}{100-C_m} \cdot \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{\mu}$$

în care μ este un coeficient care ține seama de efectul suplimentar de purificare a cristalelor de impurități, în urma spălării.

Coeficientul μ poate fi exprimat prin ecuația :

$$\mu = \frac{q + W_1}{W_2} r$$

în care q este cantitatea de apă folosită pentru spălarea cristalelor ;
W_1, W_2 — umiditatea cristalelor înainte, respectiv după spălare ;
r — coeficient determinat experimental, care ține seama de randamentul spălării (se poate lua egal cu 0,7).

Pentru a evita complet dizolvarea produsului la spălare, în loc de apă uneori se utilizează soluția saturată a sării care cristalizează.

Scanned with OKEN Scanner

Spălarea cristalelor adesea este atît de eficientă, încît permite obținerea unui produs de puritatea cerută fără recristalizări repetate. Soluția mamă inclusă în cristale, precum și în agregate și în druze, nu poate fi îndepărtată din produs prin spălare. Conținutul ei în cristale poate fi redus numai prin recristalizare.

Recristalizarea. Repetarea multiplă a operației de cristalizare permite obținerea unui produs cu un înalt grad de puritate.

Pentru a imagina diferite scheme posibile de recristalizare multiplă, vom examina amănunțit diferitele cicluri ale cristalizării simple [95] care este larg răspîndită în practica industrială. Cel mai simplu ciclu se realizează la cristalizarea izohidrică fără recircularea soluției mame (fig. 62, *a*). În acest caz însă, coeficientul de utilizare a materiei prime K este relativ redus și este egal cu gradul de cristalizare α care poate fi calculat cu ecuația (20).

Dacă în urma acestei operații se obțin cristale care conțin o cantitate considerabil mai mică de impurități decît cea admisă, atunci pentru mărirea randamentului de sare sub formă de produs finit este indicat ca soluția mamă să fie reîntoarsă în ciclul de cristalizare. Pentru prevenirea acumulării prin aceasta, a impurităților, în soluția care cristalizează peste norma admisă, se poate aplica fie recircularea integrală a soluției mame în decursul a cîtorva operații succesive (fig. 62, *b*), cu evacuarea ulterioară a întregii soluții mame care conține cantitatea maximă de impurități, fie recircularea parțială a soluției mame (fig. 62, *c*).

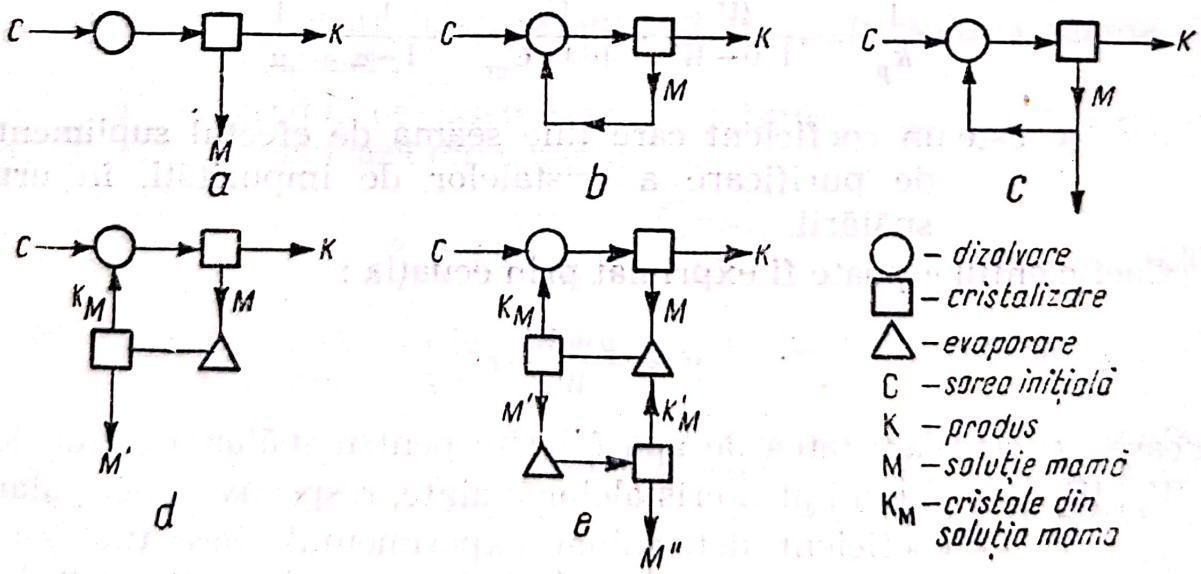


Fig. 62. Scheme de cristalizări simple :

a — fără recircularea soluției mame ; *b* — cu recircularea integrală a soluției mame ; *c* — cu recircularea parțială a soluției mame ; *d* — cu evaporarea soluției mame ; *e* — cu evaporarea dublă a soluției mame.

Scanned with OKEN Scanner

Uneori soluția mamă poate fi supusă evaporării și apoi cristalizării. Cristalele obținute se adaugă la produsul finit, dacă conținutul lor în impurități nu depășește limita admisibilă, sau se întorc în ciclul de cristalizare (fig. 62, *d*). Soluțiile mamă secundare, la rîndul lor pot fi supuse evaporării și cristalizării, cu reîntoarcerea cristalelor în ciclul de cristalizare (fig. 62, *e*.)

Pe baza analizei matematice generale a diferitelor scheme de cristalizare simplă s-a arătat [95] că, pentru mărirea randamentului în produs finit cristalin, varianta recirculării întregii soluții mame (fig. 62, *b*) și a evacuării ei doar după un anumit număr de operații este mai eficientă decît metoda recirculării continue numai a unei părți din soluția mamă (fig. 62, *c*). Randamentul în produs poate fi de asemenea substanțial mărit prin evaporarea soluțiilor mamă și recircularea cristalelor obținute din ele (fig. 62, *d* și *e*).

În mod similar, G. I. Gorștein [95] a efectuat analiza matematică a ciclului de cristalizare în două cicluri, arătînd că folosirea soluției mame din cea de a doua treaptă de cristalizare, pentru dizolvarea sării inițiale, favorizează nu numai mărirea randamentului în produs finit, dar în majoritatea cazurilor duce de asemenea la ridicarea gradului de purificare. În același timp, este contraindicat să se folosească parțial soluția mamă din cea de a doua treaptă de cristalizare pentru dizolvarea cristalelor obținute în prima treaptă. Pentru mărirea randamentului în produs, soluțiile mame, după prima treaptă, trebuie evaporate, apoi cristalizate, iar cristalele obținute readuse în ciclu, în prima treaptă de dizolvare.

Tot acest autor a examinat în mod amănunțit ciclul cristalizării cu efect multiplu [97]. Și în acest caz cea mai simplă este schema fără utilizarea soluțiilor mame (fig. 63, *a*). Întrucît coeficientul de utilizare K este legat de numărul de recristalizări n prin relația $K=\alpha_n$, K se

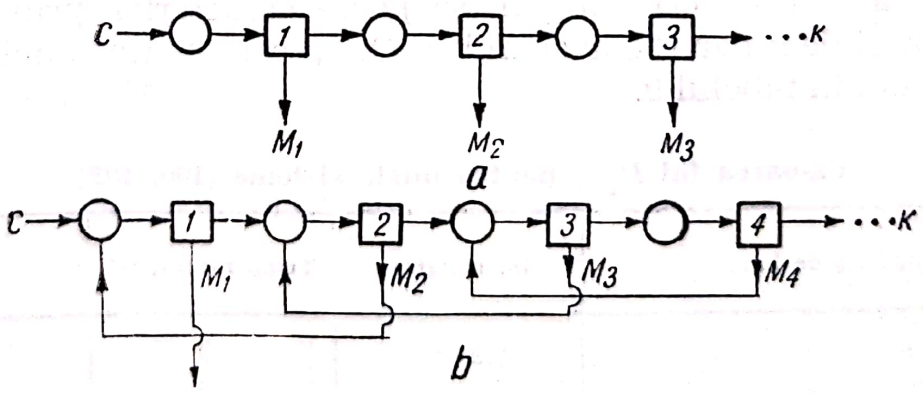


Fig. 63. Scheme de cristalizări multiple :
a — fără recircularea soluțiilor mame ; *b* — cu recircularea integrală a tuturor soluțiilor mame, cu excepția celei de la prima treaptă (notațiile sînt aceleași ca la fig. 62).

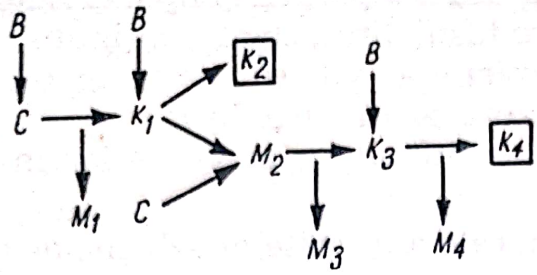


Fig. 64. Schema recristalizării cu adăugarea succesivă a sării inițiale în ciclu:
B — dizolvant pur (notațiile sînt aceleași ca la fig. 62).

reduce brusc mărimea lui n. De aceea, în practică se folosesc scheme mai raționale, de exemplu cu recircularea tuturor soluțiilor mame, cu excepția celei de la prima treaptă (fig. 63, *b*).

În funcție de condițiile industriale concrete și de cerințele impuse produsului finit, pot fi folosite și alte scheme de recristalizare multiplă [4, 97]. Astfel, în fig. 64 este prezentată o schemă în care sarea supusă purificării se introduce în ciclu la anumite intervale. Din schemă se vede că soluțiile mame după prima, a treia și a patra cristalizare se evacuează din ciclu, iar soluția mamă după cea de a doua cristalizare se recirculă pentru dizolvarea unor noi porții de sare supuse purificării. Cristalele K_2, K_4, K_6 etc. se evacuează sub formă de produs finit. Dacă nu toate satisfac condiția de puritate, ele sînt adunate, dizolvate într-o porție proaspătă de dizolvant și recristalizate încă o dată.

Adesea, o cristalizare triplă sau cvadruplă permite obținerea unui produs cu gradul de puritate dorit [98, 99].

Impurități izomorfe și izodimorfe

Gradul de purificare a substanțelor de impuritățile izomorfe și izodimorfe sau, dimpotrivă, gradul de îmbogățire a cristalelor în impurități în timpul cristalizării, se poate caracteriza prin valoarea coeficientului de repartiție la echilibru D_{ech}, care pentru unele sisteme se găsește dat în tabelul 9.

Tabelul 9

Valoarea lui D_{ech} pentru unele sisteme [100, 102]

Substanța de bază	Impuritatea	Temperatura, °C	D_{ech}
$BaBr_2 \cdot 2H_2O$	Ra^{2+}	0	12,54
		35	10,45
		113	2,60
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	Ra^{2+}	0	5,39
		35	5,00
		104,1	2,11

Scanned with OKEN Scanner

Substanța de bază	Impuritatea	Temperatura, °C	D_{ech}
$Pb(NO_3)_2$	Ra^{2+}	0	2,85
		25	2,18
$Sr(NO_3)_2$	Ba^{2+}	35	7,9
		110	4,2
$(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Fe^{3+}	0	0,22 }
		10	0,14 } *
		30	0,059 }
		50	9,022
		10	0,034 } **
		40	0,028 }
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Fe^{3+}	0	0,15 } ***
		25	0,09 }
$COSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$	Ni^{2+}	20	3,2
	Cu^{2+}	20	0,50
	Fe^{2+}	20	0,32
	Zn^{2+}	20	1,29
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Ni^{2+}	20	0,53
	Fe^{2+}	20	1,20
	Mn^{2+}	20	0,27
	Zn^{2+}	25	0,45
$CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Ni^{2+}	20	0,72
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Co^{2+}	20	3,1
	Ni^{2+}	20	12,5
	Zn^{2+}	20	4,2
$CdSO_4 \cdot 3/8H_2O$	Cu^{2+}	20	0,05
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Ni^{2+}	20	0,41
	Co^{2+}	20	0,84
	Mn^{2+}	0	0,29
	Zn^{2+}	20	0,36
$CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Co^{2+}	20	1,8
	Ni^{2+}	20	5,0
	Zn^{2+}	20	2,4
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Fe^{2+}	0	0,058
		20	0,084
		50	0,13
$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Fe^{2+}	20	0,13
	Cu^{2+}	20	0,16
	Zn^{2+}	20	0,42
	Co^{2+}	20	0,31
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Fe^{2+}	20	0,50
	Mg^{2+}	20	0,66
	Zn^{2+}	20	0,57
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Co^{2+}	20	0,42
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	Cu^{2+}	20	1,0
	Zn^{2+}	20	0,30

* Aciditatea 0,02 N H_2SO_4.

** $pH = 4,0 \ldots 4,3$.

*** Aciditatea 5% H_2SO_4.

Scanned with OKEN Scanner

Substanța de bază	Impuritatea	Temperatura, °C	D_{ech}
$ZnSO_4 (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Cu^{2+}	20	0,40
	Co^{2+}	20	0,77
	Fe^{2+}	20	0,28
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Cu^{2+}	20	0,22
	Co^{2+}	25	1,23
	Co^{2+}	50	2,7
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Ni^{2+}	20	0,83
$Ba(NO_3)_2$	Sr^{2+}	20	0,01
$Ca(NO_3)_2$	Sr^{2+}	20	10

Menționăm de asemenea că, în funcție de condițiile de cristalizare, cantitatea de impurități care trece în cristal poate fi determinată prin valoarea coeficientului real de repartiție D. Valoarea lui poate fi găsită în literatura de specialitate [100—102].

Prezența în soluție a unei cantități chiar și neînsemnate de impurități izomorfe sau izodimorfe poate duce la impurificarea cristalelor datorită formării soluțiilor solide.

În cazul general, cînd impurificarea produsului cristalin are loc în urma cocristalizării precum și datorită includerii soluției mame, pentru determinarea coeficientului de purificare de impuritățile izomorfe care au un coeficient real de repartiție D mult mai mic decît unitatea, se poate folosi ecuația [93, 102] :

$$\frac{1}{k_p} = \frac{D}{\alpha D+(1-\alpha)} + \frac{W}{100-W} \cdot \frac{C_m}{100-C_m} \cdot \frac{1}{\alpha D+(1-\alpha)} \cdot$$

Primul termen din partea dreaptă a ecuației caracterizează antrenarea impurităților datorită cocristalizării cu componentul de bază, iar cel de al doilea termen — impurificarea produsului cu soluția mamă inclusă.

Impuritățile izomorfe sînt adesea prezentate în soluție în cantități neînsemnate și de aceea impurificarea de către acestea a produsului cu soluția mamă se poate neglija.

În lucrările academicianului V. G. Hlopin [100, 103] și a școlii sale [104—107], ale lui G. I. Gorștein și colaboratorilor săi [92—94, 108—110], I. V. Melihov și M.S. Merkulova [111—117], V. I. Grebenșciova [118—120], A. N. Kirghințev [121—123] și a altor autori [124—134], precum și în cercetările noastre [36, 88, 90, 135] a fost arătată dependența mărimilor D_{ech} și D de proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor care cristalizează (asemănarea chimică a componenților

Scanned with OKEN Scanner

izomorfi, solubilitatea lor relativă) şi de condiţiile de cristalizare (temperatura, compoziţia soluţiei, viteza de cristalizare, intensitatea agitării soluţiei).

Solubilitatea relativă a macro- şi microcomponentului. Numeroase experienţe arată că dacă solubilitatea microcomponentului este mai mare decît cea a macrocomponentului, atunci la cristalizare are loc de obicei purificarea cristalelor de impurităţi ($D_{ech} < 1$). În cazul raportului invers, se observă îmbogăţirea fazei solide cu microcomponentul ($D_{ech} > 1$).

Aceste relaţii nu sînt însă totdeauna respectate, deoarece, conform principiilor termodinamicii cu privire la repartiţia componenţilor izomorfi, între faza solidă şi cea lichidă [104], mărimea lui D_{ech} depinde de o serie de alţi factori (coeficienţii de activitate a macro- şi microcomponentului, proprietăţile termodinamice ale cristalelor mixte etc.).

Compoziţia fazei lichide poate exercita o influenţă puternică asupra mărimii coeficientului de repartiţie. S-a stabilit experimental [92, 101, 103] că această mărime poate varia în funcţie de *p*H-ul soluţiei sau la adăugarea electroliţilor, neelectroliţilor, a substanţelor capabile să formeze cu micro- şi macrocomponenţii ioni complecşi sau compuşi care nu se disociază etc.

Un efect important la purificarea cristalelor se poate obţine modificînd valenţa microcomponentului prin adăugarea în soluţie a unor oxidanţi sau reducători. Cu schimbarea valenţei microcomponentului se modifică şi mărimea razei sale ionice [92, 134], ceea ce într-o serie de cazuri duce la transformarea impurităţii izomorfe într-una obişnuită (neizomorfă). Am arătat [136] că la obţinerea sulfatului de cupru cristalin (raza ionului $Cu^{2+} = 83$ nm sau 0,83 Å) din electroliţii recirculaţi pe calea oxidării în prealabil în soluţie a fierului bivalent (raza ionului $Fe^{2+} = 67$ nm sau 0,67 Å), conţinutul de fier în cristale obţinute scade aproximativ cu 75—80%.

Temperatura de crisalizare influenţează de asemenea valoarea lui D_{ech} (v. tabelele 9 şi 10) [101, 103]. De obicei, cu ridicarea temperaturii, coeficientul de repartiţie scade (sistemul $BaCrO_4$—$RaCrO_4$—H_2O). Uneori această scădere este atît de mare încît mărimea lui D_{ech} trece de la valori $D_{ech} > 1$ la valori $D_{ech} < 1$ [sistemul $Ba(NO_3)_2$—$Ra(NO_3)_2$—H_2O].

Există însă şi sisteme pentru care temperatura practic nu exercită nici o influenţă asupra mărimii lui D_{ech} (sistemul KCl—RbCl—H_2O), iar în unele cazuri ridicarea temperaturii poate cauza mărirea coeficientului de repartiţie [sistemul $Pb(NO_3)_2$—$Ba(NO_3)_2$—H_2O].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 10

Influența temperaturii asupra mărimii lui D_{ech}

Sistemul	Temperatura, °C	D_{ech}
$BaCrO_4 — RaCrO_4 — H_2O$	34,5	20,19
	56,1	14,37
	100,4	2,37
$Ba(NO_3)_2 — Ra(NO_3)_2 — H_2O$	0	2,31
	35	1,49
	101,8	0,65
$KCl — RbCl — H_2O$	0	0,206
	50	0,226
	70	0,226
$Pb(NO_3)_2 — Ba(NO_3)_2 — H_2O$	0	2,06
	25	2,47
	100	2,83

Această variație diferită a mărimii lui D_{ech} cu temperatura se explică prin caracterul complex al influenței temperaturii atît asupra raportului de solubilitate a componenților, cît și asupra coeficienților de activitate a macro- și microcomponentului.

În cazul în care cu variația temperaturii se modifică forma de cristalohidrat a macrocomponentului care se separă, în punctele de transformare apar discontinuități cu variația lui D_{ech}, modificîndu-se și caracterul variației sale cu temperatura (tabelul 11) [101]. Aceasta se explică prin faptul că trecerea cristalohidratului dintr-o formă în alta este însoțită de modificarea structurii rețelei cristaline și a parametrilor săi.

Tabelul 11

Influența temperaturii asupra valorii lui D_{ech} pentru sistemele: $Ba(CH_3COO)_2—Ra(CH_3COO)_2—H_2O$ și $Sr(NO_3)_2—Pb(NO_3)_2—H_2O$

Faza solidă	Temperatura °C	D_{ech}	Faza solidă	Temperatura °C	D_{ech}
$Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	0	0,26	$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	15	1,08
	15	0,28		20	1,00
	22	0,27		25	0,71
$Ba(CH_3COO)_2H_2O$	29	0,40		29	0,66
	34	0,39	$Sr(NO_3)_2$	34	3,3
$Ba(CH_3COO)_2$	50	0,96		50	2,9
	75	0,92		80	2,2
	109	0,89			

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de agitare a soluției la cristalizare poate influența puritatea cristalelor nu numai pe seama schimbării cantității de incluziuni a soluției mame, ci și în urma schimbării vitezei de difuziune care favorizează uniformizarea concentrației impurităților în volumul soluției și în apropierea suprafeței cristalului în creștere.

Într-adevăr, dacă se consideră că difuziunea (și nu actul de cristalizare însăși) determină viteza de creștere a cristalelor, atunci în procesul de cristalizare a sărurilor la $D < 1$, în stratul limită de lîngă cristalul în creștere se va acumula impuritatea izomorfă și treptat va crește concentrația ei și în cristale. În aceste condiții, odată cu creșterea vitezei de agitare a soluției crește și puritatea produsului datorită accelerării difuziunii care reduce conținutul relativ al microcomponentului în apropierea suprafeței cristalelor.

În cazul cristalizării sărurilor la care $D > 1$, se observă un fenomen invers. În acest caz, concentrația de impurități în stratul de lîngă cristal se va micșora în comparație cu concentrația de impurități din masa soluției, iar intensificarea agitării soluției va accelera difuziunea microcomponentului din volumul soluției spre fețele cristalului, și, prin urmare, va mări conținutul de impurități în produs.

Raționamentele expuse au fost confirmate de experiențe speciale [36, 136], în care variația vitezei de difuziune a componenților în soluție s-a realizat prin modificarea turației agitatorului. În experiențele privind cristalizarea izohidrică au fost folosite următoarele săruri :

1. Alaunul de aluminiu și amoniu a fost cristalizat în prezența impurității izomorfe de alaun de fier și amoniu. Pentru această pereche de săruri $D_{ech} < 1$ și variază de la 0,022 la 50 °C pînă la 0,086 la 20 °C [92].

2. Azotatul de plumb a fost cristalizat din soluții care drept impuritate izomorfă conțineau azotat de bariu. Aceste săruri au $D_{ech} > 1$ și variază de la 2,47 la 25 °C pînă la 2,83 la 100 °C [103].

3. Sulfatul de cupru a fost cristalizat în prezența impurității izodimorfe de sulfat feros. Pentru aceste săruri $D_{ech} < 1$ și reprezintă 0,11 la 40 °C și 0,084 la 20 °C [92].

Pentru a ține seama de impurificarea cristalelor cu soluția mamă, în soluțiile de alaun alumo-amoniacal și azotat de plumb, drept „martor“ s-a adăugat clorură de sodiu care constituie pentru ambele săruri impuritate neizomorfă.

Rezultatele experiențelor sistematice, prezentate în tabelul 12, arată că trecerea de la cristalizarea în stare de repaus la cristalizarea cu agitarea soluției și intensificarea agitării (respectiv mărirea vitezei de difuziune) duce la scăderea sistematică a conținutului de impurități izomorfe sau izodimorfe la $D_{ech} < 1$ și, dimpotrivă condiționează îmbogățirea cristalelor cu impurități la $D_{ech} > 1$. Astfel, în comparație

Scanned with OKEN Scanner

cu cristalizarea în stare de repaus $n = 18{,}9$ rad/s (180 rot/min) conținutul de Fe^{3+} în alaun scade cu 84%, iar conținutul de Fe^{2+} în sulfatul de cupru cu 43%. Concentrația de impurități neizomorfe de Cl^- în cristalele de $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ este considerabil mai scăzută față de Fe^{3+} (ținînd seama de faptul că conținutul ionului de clor în soluție este aproximativ de 10 ori mai mare decît conținutul de Fe^{3+}).

Tabelul 12

Conținutul de impurități în cristale (în % masă) în funcție de turația agitatorului n

n rad/s	Sistemul (substanța de bază + impuritatea)				
	$Al(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ + $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ + (NaCl)		$Pb(NO_3)_2 + Ba(NO_3)_2$ + (NaCl)		$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
	Fe^{3+}	Cl^-	Ba^{2+}	Cl^-	Fe^{2+}
0	0,0380	0,15	1,95	0.050	0,230
0,063	0,0175	0,12	2,23	0,030	0,180
0,63	0,0170	0,10	2,29	0,030	0,168
6,3	0,0160	0,06	2,50	0,015	0,155
11,5	0,0070	0,05	2,52	0,015	0,135
18,9	0,0062	0,04	2,94	urme	0,130

Pentru cristalele de $Pb(NO_3)_2$ apare o dependență inversă : cu creșterea turației agitatorului se mărește conținutul de impurități izomorfe de Ba^{2+}, în timp ce conținutul de impurități obișnuite de Cl^- scade continuu.

Astfel, alegînd condiții hidraulice corespunzătoare la efectuarea procesului de cristalizare se poate mări în mod considerabil puritatea cristalelor sau, dimpotrivă, se poate provoca îmbogățirea cu impurități izomorfe sau izodimorfe.

Gradul de cristalizare și viteza procesului (viteza de răcire) de asemenea influențează puritatea cristalelor în ce privește impuritățile izomorfe.

Coeficientul de repartiție la echilibru D_{ech}, ce caracterizează gradul de impurificare a cristalelor, se determină de obicei în procesul de descreștere izotermă a suprasaturației soluției la o agitare energică. În aceste condiții, între soluție și masa cristalelor separate se stabilește un echilibru de repartiție a impurităților ca urmare a cristalizării multiple a cristalelor încă în starea lor de germeni submicroscopici [103].

La o cristalizare foarte lentă, care se desfășoară la o suprasaturație extrem de mică a soluției, în fiecare moment se stabilește un echilibru de repartiție a impurităților între soluție și stratul superficial al fazei solide, ceea ce se caracterizează prin coeficientul λ_{ech}. Întrucît în procesul de cristalizare compoziția soluției variază, se

Scanned with OKEN Scanner

schimbă continuu și compoziția straturilor care se depun succesiv pe cristale și ca urmare acestea cresc neomogen sub aspectul conținutului de impurități izomorfe. Valoarea coeficientului real de repartiție D în acest caz nu mai coincide cu valoarea lui λ_{ech} și este determinată nu numai de valoarea lui λ_{ech}, ci și de gradul de cristalizare a substanței de bază α.

Pentru această cristalizare izotermă lentă s-a obținut o ecuație [108] care leagă aceste mărimi :

$$D = \frac{(1-\alpha)^{-\lambda_{ech}-1}}{\alpha}(1-\alpha) \qquad (21)$$

Valoarea coeficientului D în funcție de mărimea lui λ_{ech} și α este reprezentată grafic în fig. 65 din care rezultă că în cazul creșterii gradului de cristalizare valoarea lui D se abate de la cea a lui D_{ech} în sensul indepărtării de unitate cu atît mai mult, cu cît λ_{ech} se deosebește mai mult de unitate.

Pentru cristalizarea politermă lentă, care este cea mai răspîndită în practica industrială, valoarea lui D poate fi determinată din ecuația (21), dacă mărimea lui λ_{ech} nu depinde de temperatură. Dacă însă $\lambda_{ech}=f(t)$, atunci relația dintre D, λ_{ech} și α este mai complicată și poate fi reprezentată prin expresia [108] :

$$D = \frac{e^A-1}{\alpha}(1-\alpha)$$

în care

$$A = \int_{C_2}^{C_1} \frac{\lambda_{ech}}{C}\,dC$$

iar C este solubilitatea substanței de bază.

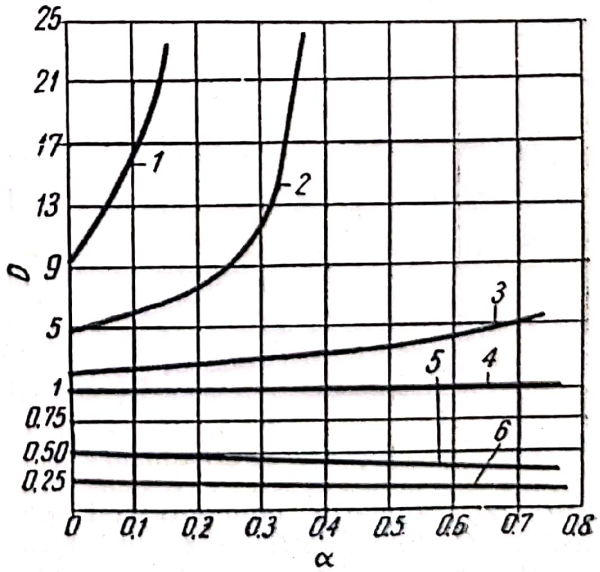


Fig. 65. Variația valorii lui D în funcție de α și λ_{ech} la cristalizarea izotermă lentă :

1 — λ_{ech} =10 ; 2 — λ_{ech} =5 ; 3 — λ_{ech} = =2 ; 4 — λ_{ech} =1 ; 5 — λ_{ech} =0,5 ; 6 — λ_{ech} =0,25.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea integralei poate fi determinată prin metoda integrării grafice [108].

Cristalizarea fracționată reprezentînd o variantă a recristalizării multiple, se folosește cel mai frecvent pentru separarea substanțelor cu proprietăți foarte apropiate. Ea se utilizează la separarea impurităților izomorfe, prezente în soluție în cantități microscopice și care cristalizează împreună cu macrocomponentul. Pe această cale, de exemplu, în radiochimie se separă elementele radioactive, aflate în soluție într-o stare de extremă diluție [101, 103, 136, 137]. Cristalizarea fracționată se folosește de asemenea pentru substanțe cu solubilități apropiate, prezente în soluție în cantități comensurabile, în așa fel, ca la cristalizare fiecare component să formeze o fază solidă independentă. Astfel, pe calea recristalizării multiple se separă hafniul de zirconiu, folosind diferențele de solubilitate ale K_2ZrF_6 și K_2HfF_6 [139, 140]. Întrucît solubilitatea hexafluorohafniatului de potasiu este mai mare decît cea a fluorozirconatului de potasiu, în procesul de cristalizare fracționată conținutul de hafniu în cristalele de K_2ZrF_6 scade continu, în schimb crește în soluțiile mame. După 16—18 recristalizări conținutul de Hf în cristalele de K_2ZrF_6 scade de la 2,5% (în raport cu zirconiu) la miimi de procente. În fig. 66 este arătată variația conținutului de hafniu în cristale în funcție de numărul de recristalizări.

În cursul cristalizării fracționate se efectuează zeci, iar uneori sute și chiar mii de operații de separare (de exemplu la separarea elemen-

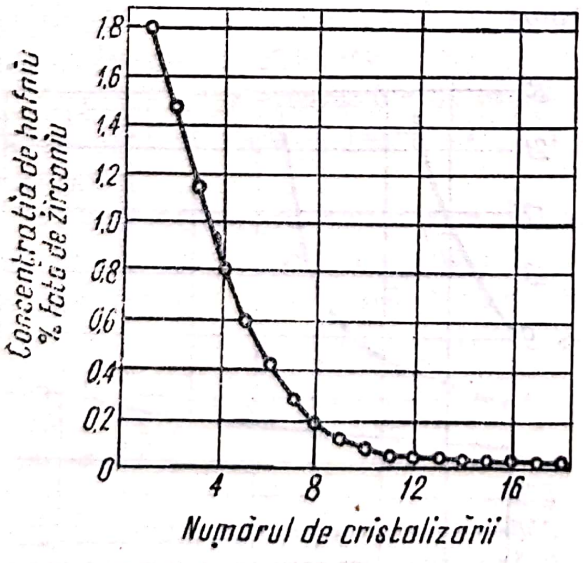


Fig. 66. Variația concentrației de hafniu C (în % față de zirconiu) în funcție de numărul de recristalizări.

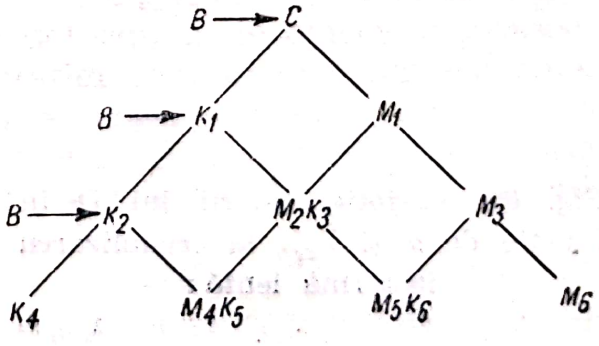


Fig. 67. Schemă triunghiulară a recristalizării fracționate.

telor pămînturilor rare, a tantalului, a niobiului) [141—143], de aceea pentru mărirea randamentului în produs finit se folosesc toate soluțiile mame.

Una dintre schemele posibile de cristalizare fracționată este reprezentată în fig. 67. Sarea inițială C se dizolvă în dizolvantul proaspăt fierbinte B. După răcirea soluției cristalele depuse K_1 se separă de soluția mamă M_1 și se dizolvă în dizolvantul proaspăt B. După repetarea cristalizării se formează cristalele K_2 și soluția mamă M_2. Soluția mamă de la prima cristalizare M_1 se evaporă și se supune cristalizării izohidrice, în urma cărui fapt se obțin soluția mamă M_3 și cristalele K_3 care se dizolvă în soluția mamă fierbinte M_2 și la răcire se cristalizează obținînd cristalele K_4 și soluțiile mamă M_4. Se procedează la fel cu soluția mamă M_3 care se evaporă și cristalizează, obținînd cristalele K_6 și soluția mamă M_6.

Această schemă a cristalizării fracționate poate fi continuată pînă se obține gradul necesar de purificare a substanței. În acest caz componentul de bază (mai puțin solubil) se concentrează în cristale (pe schemă în stînga), iar impuritatea (componentul mai solubil) în soluțiile mame (pe schemă în dreapta).

Pe lîngă schema prezentată, există și alte scheme de cristalizare fracționată [4, 141, 143—145].

Impurități adsorbabile

Impuritățile de acest tip, care reprezintă în majoritatea cazurilor substanțe superficial active (cele mai caracteristici sînt sub acest aspect sistemele sare anorganică — colorant organic), se află în soluții, care cristalizează în cantități reduse și de aceea impurificarea cristalelor pe calea includerii soluției mame poate fi neglijată. Masa principală de impurități adsorbabile ajunge însă în produs în urma adsorbției de către fețele cristalului în creștere. Acest fenomen, denumit *adsorbție internă* are loc adesea selectiv, doar pe anumite fețe sau pe porțiunile active, în locurile cu defecte ale rețelei cristaline etc. [118, 138, 146].

Impurificarea produsului cu impurități adsorbabile este în prezent cea mai studiată, spre deosebire de celelalte procese de trecere a impurităților din soluție în faza cristalină. Unii autori identifică formarea sistemelor de adsorbție interioară cu formarea cristalelor mixte anormale, deoarece într-o serie de cazuri este greu să se delimiteze aceste două procese. De aceea, pentru caracterizarea impurificării cristalelor cu impurități adsorbabile se folosește adesea noțiunea de coeficient de repartiție D.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza informațiilor din literatura de specialitate se pot trage doar cîteva concluzii calitative cu privire la influența diferiților factori asupra antrenări impurităților adsorbabile de către cristale.

Concentrația impurităților în soluție exercită o influență însemnată asupra coeficientului de repartiție. În general, cu creșterea concentrației în soluție scade mărimea lui *D*. În unele cazuri, mărirea conținutului de impurități în soluția care cristalizează conduce la început la creșterea concentrației sale în cristale, iar apoi la scăderea ei [147—150].

Această variație se explică, după cît se pare, prin faptul că după atingerea unei anumite concentrații a microcomponentului toate porțiunile active ale cristalului în creștere sînt ocupate cu impurități adsorbabile, de aceea mărimea concentrației acesteia în soluție duce în continuare la micșorarea relativă a conținutului ei în cristale.

Adăugarea în soluție a ionilor polivalenți de același semn cu impuritatea adsorbabilă, scade brusc conținutul ei în cristale.

Studiind distribuția izotopilor de radiu și de plumb între cristale și soluția de sulfat de potasiu, O. Hahn [138] a stabilit că introducerea în soluție a unor cantități infime de ioni de Bi^{3+} reduce coeficientul de repartiție de la 24,4 pînă la 1,7 (în cazul izotopilor de radiu) și de la 13,7 la 0,2 (pentru izotopii de plumb). Se poate presupune că ionii Bi^{3+}, adsorbindu-se pe porțiunile active ale suprafeței cristaline, micșorează în mod substanțial probabilitatea adsorbției izotopilor pe aceste porțiuni.

O acțiune similară exercită ionii de Al^{3+} asupra repartizării microcantităților de plumb în sistemul K_2CrO_4-$PbCrO_4$-H_2O [101].

Temperatura de cristalizare. Conținutul de impurități adsorbabile în cristale, în condiții identice, scade cu ridicarea temperaturii de cristalizare. Această variație, constatată experimental [68] pentru sistemul $Pb(NO_3)_2$ — colorant organic (albastru de metilen), este caracteristică proceselor de adsorbție, întrucît ridicarea temperaturii în sistem reduce cantitatea de substanță reținută de către suprafața adsorbantului.

Viteza de agitare a soluției la cristalizare influențează de asemenea conținutul de impurități adsorbabile în cristale: intensificarea agitării soluției mărește puritatea produsului [68, 151].

În lucrarea [62] privind cristalizarea izohidrică a azotatului de plumb în prezența coloranților organici din grupa tiazinei — albastrului de metilen și albastrului de tionină — am stabilit că mărirea turației agitatorului de la 0,063 la 18,9 rad/s (de la 0,6 la 180 rot/min) reduce în cristalele de $Pb(NO_3)_2$ conținutul de albastru de metilen

Scanned with OKEN Scanner

de la $0{,}81 \cdot 10^{-2}$ pînă la $0{,}16 \cdot 10^{-2}\%$, respectiv de circa 5 ori, iar cea de albastru de tionină de la $1{,}02 \cdot 10^{-2}$ pînă la $0{,}19 \cdot 10^{-2}\%$, respectiv de 5,4 ori.

Variația obținută se explică, după cît se pare, prin faptul că accelerarea mișcării soluției care cristalizează favorizează creșterea sub o formă mai perfectă a cristalelor [32, 36], micșorînd numărul de defecțiuni pe suprafață, prin urmare și aria porțiunilor active, pe care se adsorb de preferință substanțele superficial active.

Suprasaturarea soluției la cristalizare exercită de asemenea influență asupra antrenării impurităților adsorbabile de către cristale.

Am mai constatat că [62] mărirea vitezei de răcire a soluției (respectiv creșterea suprasaturației la cristalizare) duce la creșterea considerabilă a conținutului de impurități adsorbabile în cristale. Astfel, de exemplu, cu reducerea duratei de cristalizare de la 275 la 85 de min la viteza de rotație constantă a agitatorului de $n=6{,}3$ rad/s (60 rot/min) crește concentrația albastrului de tionină în cristalele de $Pb(NO_3)_2$ de la $0{,}24 \cdot 10^{-2}$ la $0{,}75 \cdot 10^{-2}\%$, respectiv de 3 ori, iar cea a albastrului de metilen de la $0{,}17 \cdot 10^{-2}$ la $0{,}90 \cdot 10^{-2}\%$, respectiv de peste 5 ori.

Acest rezultat poate fi explicat doar prin faptul că la cristalizarea rapidă, respectiv la o suprasaturație ridicată a soluției, cristalele cresc cu un mare număr de defecte pe suprafață și, prin urmare, posedă o suprafață activă mai mare pentru adsorbția impurităților.

Scanned with OKEN Scanner

METODE DE CRISTALIZARE

Pentru realizarea procesului de cristalizare este necesar ca în soluție să se creeze o suprasaturație. După modul în care aceasta se obține, se deosebesc două metode principale de cristalizare : 1) răcirea soluțiilor saturate fierbinți (cristalizarea izohidrică) ; și 2) îndepărtarea unei părți a dizolvantului pe calea evaporării (cristalizarea izotermă).

Cristalizarea izohidrică

După cum s-a menționat, solubilitatea majorității substanțelor se micșorează cu scăderea temperaturii. De aceea la răcirea soluțiilor fierbinți apare o suprasaturație care condiționează separarea cristalelor. Această metodă a primit denumirea de cristalizare izohidrică, deoarece la realizarea ei cantitatea de dizolvant (de exemplu apă) rămîne constantă.

În diagrama de solubilitate (fig. 68) răcirea soluției fierbinți nesaturate, avînd temperatura t_1 și concentrația C_1 (punctul A), pînă la temperatura finală t_2 poate fi reprezentată convențional prin linia AC, care intersectează curba de solubilitate în punctul B, caracterizînd starea de saturație a soluției la temperatura t_1. Dacă cristaliza-

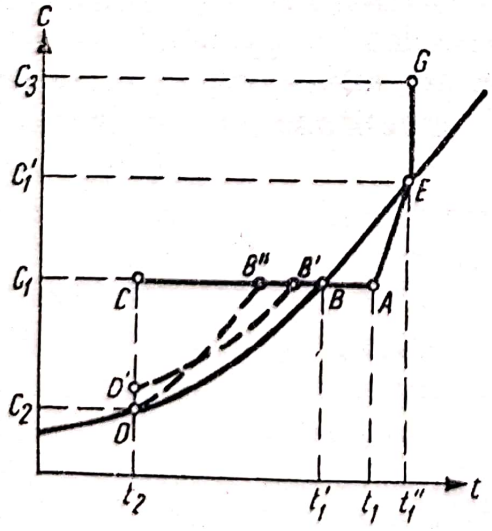


Fig. 68. Explicarea metodei de cristalizare.

rea soluției începe numai după răcirea ei pînă la temperatura t_2, la care se și termină eliminarea completă a suprasaturației, atunci procesul de cristalizare se va reprezenta prin linia CD, iar starea finală a soluției prin punctul D pe curba de solubilitate, corespunzător concentrației de echilibru C_2.

În cazul în care soluția nu are capacitatea de a realiza o suprasaturație cît de cît remarcabilă, operația de răcire și de cristalizare a ei se va reprezenta prin linia ABD. În funcție de viteza de răcire a soluției și de capacitatea sa de a realiza suprasaturația, operația reală poate avea loc de asemenea conform liniilor $AB'D'D$ sau $AB''D$.

Cristalizarea izotermă

Trecerea soluției inițiale, caracterizată prin punctul A (v. fig. 68), în stare de suprasaturație poate fi realizată și pe seama îndepărtării parțiale a dizolvantului cu ocazia evaporării soluției. Această metodă a primit denumirea de *cristalizare izotermă*, deoarece evaporarea soluției saturate are loc la temperatura constantă de fierbere.

Variația concentrației la evaporarea soluției inițiale nesaturate se reprezintă prin linia AEG care arată că odată cu creșterea concentrației soluției, în mod corespunzător crește și temperatura ei de fierbere. Numai după trecerea soluției în stare de saturație la concentrația C (punctul E) nu se mai schimbă temperatura, rămânînd egală cu t_1''.

Se înțelege că reprezentarea aceasta a procesului de cristalizare conform liniei AEG pe diagrama de solubilitate este convențională și punctul G caracterizează doar suprasaturația generală a soluției, care poate fi obținută prin îndepărtarea din ea a unei anumite părți de dizolvant. În majoritatea cazurilor cristalizarea soluției prin evaporare are loc la o concentrație constantă, foarte apropiată de starea de saturație, la temperatura respectivă t_1''.

Alegerea metodei de cristalizare depinde, în primul rînd, de caracterul variației solubilității substanței la diferite temperaturi. Pentru săruri a căror solubilitate scade brusc cu reducerea temperaturii, este indicată cristalizarea izohidrică. În acest caz chiar la o răcire relativ redusă a soluției se va separa din ea o însemnată cantitate de sare (v. curba de solubilitate a KNO_3 în fig. 23). Majoritatea sărurilor care au o variație pronunțată a solubilității (direct proporțională cu temperatura) se obțin prin cristalizare izohidrică ($NaNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, NH_4Cl, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și altele).

În cazurile în care solubilitatea sării aproape că nu se modifică cu variația temperaturii, cristalizarea prin răcire devine ineficientă și se utilizează cristalizarea izotermă. Curba de solubilitate de exemplu pentru NaCl (v. fig. 23) arată că la răcirea soluției saturate se

Scanned with OKEN Scanner

separă doar o cantitate foarte mică de sare, de aceea cristalizarea NaCl se efectuează întotdeauna prin evaporare.

Cristalizarea izotermă se folosește de asemenea pentru sărurile cu solubilitate inversă, de exemplu pentru Na_2SO_4 (v. fig. 27), a cărei solubilitate, începînd de la 32,4 °C scade cu ridicarea temperaturii. Pentru cristalizarea sărurilor cu solubilitate inversă puternică pronunțată se folosește uneori doar încălzirea soluției pînă la temperaturi înalte. Astfel, se obține sulfitul de sodiu Na_2SO_3 anhidru cristalin [1] și sulfatul de mangan $MnSO_4$ [2].

În practică, într-o serie de cazuri se combină metodele examinate anterior pentru realizarea suprasaturației. Astfel, la cristalizarea în vid soluția se răcește pe seama vaporizării adiabatice a unei părți de dizolvant. Această metodă de cristalizare este deosebit de eficientă pentru sărurile a căror solubilitate scade relativ lin cu scăderea temperaturii, de exemplu pentru KCl (v. fig. 29), $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ și altele.

Evaporarea parțială a dizolvantului caracterizează și unele cristalizoare cu răcire, de exemplu cristalizoarele turn, cu tambur și cu răcire cu aer, cele basculante și altele.

Randamentul de cristale, precum și cantitatea de căldură care trebuie preluată de la soluție (sau transmisă ei) la efectuarea procesului de cristalizare, se poate determina întocmind bilanțurile de materiale și termice ale procesului.

În cazul general, bilanțul de materiale poate fi exprimat prin egalitatea :

$$G_{sol} = G_{cr} + G_m + W \qquad (22)$$

în care G_{sol}, G_m și G_{cr} reprezintă cantitatea soluției inițiale, de soluție mamă și cea de cristale obținută, în kg ;

W este cantitatea de dizolvant evaporat, în kg.

Bilanțul de materiale referitor la produsul anihidru se determină prin relația :

$$G_{sol}C_1 = G_{cr}K_m + G_mC_2 \qquad (23)$$

în care : C_1 și C_2 reprezintă concentrația sării în soluțiile inițială și cea mamă ;

$K_m = M/M_{hid}$ este raportul maselor moleculare ale sării anhidre M și a cristalohidratului din produs M_{hid} .

În cazul obținerii cristalelor anhidre $K_m = 1$.

Scanned with OKEN Scanner

Randamentul în sare cristalizată se poate determina rezolvînd sistemul de ecuaţii (22) şi (23), cînd se obţine :

$$G_{cr} = \frac{G_{sol}(C_1 - C_2) + WC_2}{K_m - C_2}. \qquad (24)$$

Ecuaţia (24) permite determinarea randamentului teoretic de cristale, cu condiţia ca concentraţia sării în soluţia mamă (C_2) să corespundă temperaturii sale finale sau ca suprasaturaţia soluţiei mamă să fie nulă. Această condiţie, în majoritatea cazurilor cristalizoarelor industriale este respectată.

La cristalizarea izohidrică $W=0$; ecuaţia (24) se simplifică căpătînd forma :

$$G_{cr} = \frac{G_{sol}(C_1 - C_2)}{K_m - C_2}.$$

Valoarea C_2 se ia din curba de solubilitate (sau din tabele) în funcţie de temperatura finală a soluţiei mame.

Dacă odată cu răcirea soluţiei are loc simultan evaporarea parţială a dizolvantului de pe o suprafaţă deschisă (de exemplu în cristalizoarele basculante, cu melc etc.), atunci randamentul în cristale trebuie sa fie calculat din ecuaţia (24), determinînd în prealabil cantitatea de dizolvant evaporată W.

Pentru determinarea randamentului de cristale la cristalizarea izotermă trebuie de asemenea să fie cunoscută cantitatea îndepărtată de dizolvant W. Valoarea ei de obicei se adoptă. Atunci din ecuaţia (24) nemijlocit să găseşte mărimea G_{cr} , valoarea C_2 fiind aleasă din tabele sau de pe curba de solubilitate, în funcţie de temperatura de fierbere a soluţiei saturate.

La cristalizarea izotermă a sărurilor cu solubilitate directă $C_2 > C_1$, de aceea primul termen de la numărător din partea dreaptă a ecuaţiei (24) va avea o valoare negativă. În acest caz separarea cristalelor din soluţie este posibilă doar dacă se respectă inegalitatea : $G_{sol}\ (C_1 - C_2) < WC_2$, ceea ce trebuie luat în consideraţie cu ocazia alegerii condiţiilor de desfăşurare a procesului.

Uneori la cristalizarea izotermă se adoptă mărimea G_{cr} ; în acest caz ecuaţia (24) serveşte la determinarea cantităţii de dizolvant W care trebuie să fie evaporată din soluţie.

Cantitatea de dizolvant care trebuie îndepărtată din soluţie în procesul de cristalizare în vid poate fi determinată prin rezolvarea sistemului de ecuaţii a bilanţului de materiale şi a celui termic.

Scanned with OKEN Scanner

Bilanțul termic poate fi scris sub forma :

$$G_{sol}c_1t_1+G_{cr}q=G_mc_2t_2+G_{cr}c_{cr}t_2+Wi+Q_p \qquad (25)$$

în care : t_1 și t_2 sînt temperaturile soluției inițiale și a soluției mame, în °C ;

c_1, c_2 și c_{cr} — căldurile specifice a soluției inițiale, a soluției mame și a cristalelor, în J/kg · grd ;

q este căldura de cristalizare, în J/kg ;

i — entalpia specifică a vaporilor de dizolvant, în J/kg ;

Q_p — pierderile de căldură în mediul înconjurător.

Întrucît temperatura soluției mame în cristalizoare cu vid nu este mare (35—40 °C), iar coeficientul de transfer de căldură spre atmosferă este mic, mărimea Q_p într-o serie de cazuri poate fi neglijată.

Din rezolvarea sistemului de ecuații (22) și (23) se obține :

$$W=\frac{G_{sol}(K_m-C_1)-G_m(K_m-C_2)}{K_m}. \qquad (26)$$

Dacă din ecuația (25) se exclude Q_p și se substituie în ea valorile pentru G_{cr} și W corespunzător ecuațiilor (23) și (26) se obține :

$$G_m=G_{sol}\frac{c_1t_1K_m+C_1(q-c_{cr}t_2)-i(K_m-C_1)}{c_2t_2K_m+C_2(q-c_{cr}t_2)-i(K_m-C_2)} \qquad (27)$$

Rezolvînd sistemele de ecuații (26) și (27), se determină cantitatea de dizolvant W care se îndepărtează la cristalizarea în vid, iar apoi din ecuația (24) randamentul în sare.

Ecuația de bilanț termic (25) este caracteristică pentru procesul de cristalizare în vid. Pentru alte procese ea se prezintă întrucîtva modificată. Astfel, pentru cristalizarea izohidrică ecuația bilanțului termic (în cazul general) ia forma :

$$G_{sol}c_1t_1+G_{cr}q=G_mc_2t_2+G_{cr}c_{cr}t_2+Q_{răc}+Wi+Q_p \qquad (28)$$

în care : $Q_{răc}$ este căldura preluată de agentul de răcire, în J ;

Wi — termenul care ține seama de răcirea soluției în urma vaporizării parțiale a dizolvantului.

În cazul răcirii soluției cu apă sau cu solă de răcire :

$$Q_{răc}=G_ac_a(t_f-t_i) \qquad (29)$$

în care : G_a este cantitatea de agent de răcire, în kg ;

c_a — căldura specifică medie a agentului de răcire, în J/kg · grd ;

t_f și t_i sînt temperaturile finală și inițială, în °C.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea sistemului de ecuații (28) și (29) permite să se determine consumul de agent de răcire G_a.

Intrucît la cristalizarea izohidrică mantaua de răcire este așezată de obicei în exteriorul aparatului, într-o serie de cazuri Q_p poate fi exclus din ecuația (28).

Pentru cristalizarea izotermă, la evaporarea soluției ecuația bilanțului termic va fi următoare :

$$G_{sol}c_1t_1+G_{cr}q+Q_{înc}=G_mc_2t_2+G_{cr}c_{cr}t_2+Wi+Q_p \qquad (30)$$

în care : $Q_{înc}$ este căldura consumată pentru încălzirea soluției pînă la temperatura de fierbere și pentru evaporarea ei.

Din ecuația (30) se determină consumul de căldură pentru efectuarea procesului de cristalizare. Intrucît la evaporarea soluțiilor drept agent de încălzire, cel mai des se folosește aburul care se condensează, consumul lui G_{ab} (kg) poate fi calculat din ecuația :

$$Q_{înc}=G_{ab}r$$

în care r este căldura de condensare a aburului, în J/kg.

Cristalizarea prin salifiere

Adăugînd soluției o substanță care scade solubilitatea sării ce se separă, se poate provoca suprasaturarea soluției și, respectiv, cristalizarea. Această metodă a primit denumirea de cristalizare prin *salifiere*.

Substanțele care se adaugă în soluție au, de obicei, un ion comun cu sarea care cristalizează. Exemple caracteristice pentru procese de salifiere sînt : cristalizarea sulfatului feros din soluțiile de decapare prin adăugare de acid sulfuric concentrat [1] ; salifierea NaCl din saramură pe seama introducerii în ea a clorurii de magneziu sau a clorurii de calciu [3] ; obținerea sulfatului de sodiu anhidru prin adăugare de NaCl la soluție [4] ; salifierea clorurii de bariu cu sare de bucătărie din leșii hidrosulfitice și altele [5, 6].

Este indicat ca substanța de salifiere să fie introdusă în soluție sub formă de soluție saturată, deoarece prin introducerea salifiantului solid se poate depune pe el sarea care cristalizează, ceea ce produce încetinirea sau chiar întreruperea dizolvării agentului de precipitare.

În unele cazuri, pentru separarea sării se adaugă în soluție substanțe care scad solubilitatea sării ce cristalizează. Astfel, pentru salifierea sulfatului de sodiu din soluții apoase se poate utiliza amo-

Scanned with OKEN Scanner

niac, alcool metilic sau etilic etc. [7, 8]. În mod similar se cristalizează sulfatul feros din soluţiile de decapare adăugînd acetonă [1].

Introducerea dizolvanţilor organici în soluţiile apoase ale sărurilor anorganice măreşte eficacitatea procesului de cristalizare, asigurînd un grad înalt de extracţie a sării din soluţie şi posibilitatea obţinerii produsului în stare pură. Neajunsul acestei metode îl constituie costul relativ ridicat al dizolvanţilor organici, a căror regenerare pretinde efectuarea unor operaţii suplimentare (de exemplu rectificarea şi distilarea) şi este însoţită de oarecare pierdere de reactivi.

În tehnologia organică, pentru cristalizarea din dizolvanţi organici în calitate de adaos salifiant se foloseşte adeseori apa care scade în mod sensibil solubilitatea substanţelor cristalizate.

Cristalizarea prin congelare

Cristalizarea se efectuează în unele cazuri prin răcirea soluţiilor pînă la temperaturi sub 0 °C. Această metodă, denumită cristalizare prin *congelare*, se foloseşte mai ales pentru separarea unor componenţi ai saramurii naturale din apele lacurilor sărate şi a golfurilor maritime.

Astfel, prin răcirea, în timpul iernii a apelor din lacurile sărate, se separă din saramura saturată dihidratul clorurii de sodiu $NaCl \cdot 2H_2O$ (fig. 69). Randamentul în sare creşte cu scăderea temepraturii de cristalizare pînă la temperatura de separare a cristalohidratului (—21,2 °C). După extracţia dihidratului din apă şi ridicarea temperaturii aerului peste +0,15 °C are loc descompunerea $NaCl \cdot 2H_2O$ cu formarea sării de bucătărie. Întrucît dihidratul cristalizat nu conţine impurităţi, cristalizarea lui prin congelare din saramură constituie una din metodele de obţinere a sării de bucătărie pură [9, 10].

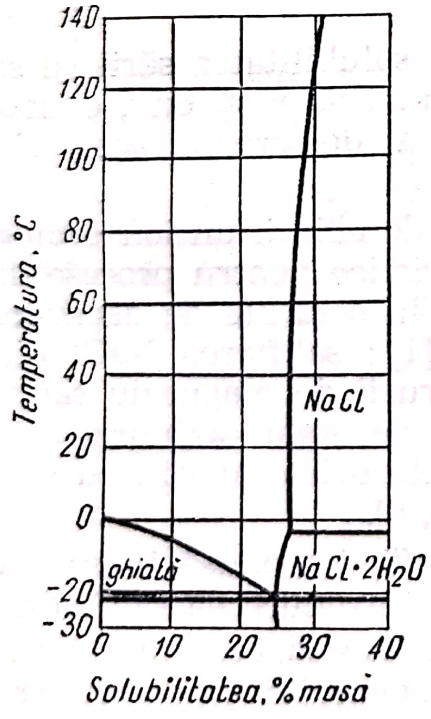


Fig. 69. Diagrama de solubilitate a sistemului $NaCl$-H_2O.

Din cauza răcirii, toamna şi iarna, a apelor din lacurile sulfatice şi din golfurile maritime are loc cristalizarea prin congelare a mirabilitei $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, prin deshidratarea căreia se poate apoi obţine sulfatul de sodiu Na_2SO_4 [11, 13].

Scanned with OKEN Scanner

Prin congelare se obține sulfatul feros din soluțiile de decapare [14], precum și azotatul de calciu tetrahidrat $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ din soluțiile obținute după descompunerea apatitei cu acid azotic [15].

Uneori, metoda prin congelare se folosește pentru concentrarea soluțiilor prin îndepărtarea parțială a dizolvantului sub formă de gheață. În acest caz cristalizează nu sarea, ci dizolvantul — apa. Concentrînd apa de mare prin congelare, se obține o saramură de 8% concentrație (în sare) care apoi se folosește pentru obținerea clorurii de sodiu [16].

Cristalizarea ca urmare a unei reacții chimice

Separarea fazei cristaline din soluție se poate realiza pe seama suprasaturației apărute în urma reacțiilor chimice. Această metodă chimică de cristalizare se folosește în practica analitică, precum și într-o serie de industrii chimice.

Pe această cale, de exemplu, în industria cocso-chimică se obține în proporții mari sulfatul de amoniu cristalizat prin neutralizarea soluțiilor de acid sulfuric cu amoniacul conținut în gazele de cocserie. În saturatoarele folosite în acest scop are loc următoarea reacție :

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

În industria sodei calcinate produsul intermediar ($NaHCO_3$) se obține de asemenea în urma reacției chimice care are loc la absorbția bioxidului de carbon în leșia amoniacală. Această reacție poate fi exprimată prin ecuația sumară :

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

În soluția formată sarea cea mai puțin solubilă este $NaHCO_3$ care se separă sub formă de precipitat cristalin și servește la obținerea sodei calcinate.

Alte metode de obținere a produselor cristaline în urma reacțiilor chimice sînt : cristalizarea clorurii de amoniu prin neutralizare cu amoniac gazos a soluțiilor apoase de NH_4Cl, saturate cu acid clorhidric ; precipitarea cristalelor fine de sulfat de bariu prin prelucrarea soluțiilor sărurilor de bariu (de exemplu $BaCl_2$) cu acid sulfuric sau cu sulfați (de exemplu Na_2SO_4) ; cristalizarea azotatului de bariu prin amestecarea soluțiilor saturate de clorură de bariu și de azotat de amoniu etc.

Fiecare din reacțiile chimice prezentate stă la baza procesului tehnologic doar a unui singur procedeu de fabricație concret, de aceea metodele chimice de cristalizare și aparatura în care ele se realizează nu sînt examinate în prezenta carte.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a doua

TEHNICA CRISTALIZĂRII ÎN MASĂ

Diferiţi autori clasifică aparatura de cristalizare în mod diferit:

— după modul de funcţionare a aparatelor (cu funcţionare periodică sau continuă);

— după dimensiunea cristalelor obţinute (cu creştere reglabilă sau nereglabilă);

— după metoda de descărcare a cristalelor din aparat;

— după metoda de răcire a soluţiei (cu apă, cu aer, cu ajutorul vidului) etc.

Considerăm că cel mai corect ar fi ca cristalizoarele să se clasifice după modul de realizare a suprasaturaţiei. Din acest punct de vedere toate cristalizoarele se pot împărţi în două grupe mari:

1. aparate pentru cristalizare izohidrică (cu răcirea soluţiei);
2. aparate pentru cristalizare izotermă (cu îndepărtarea dizolvantului).

Uneori se separă într-o grupă separată, cristalizoarele cu vid, în care suprasaturaţia se realizează prin combinarea celor două metode: răcirea şi îndepărtarea parţială a dizolvantului. Cantitatea de dizolvant evaporată este însă relativ redusă şi constituie de obicei circa 10% din cantitatea totală de soluţie, iar rolul principal în realizarea suprasaturaţiei îl are totuşi răcirea soluţiei datorită evaporării adiabatice. De aceea, considerăm că cel mai indicat este ca cristalizoarele cu vid să fie incluse în grupa aparatelor pentru cristalizarea izohidrică, făcînd descrierea lor într-un capitol independent.

În sfîrşit, continuînd clasificarea noastră după modul de realizare a suprasaturaţiei în soluţie, ar trebui să tratăm separat aparatele în care suprasaturaţia se realizează datorită reacţiei chimice sau prin salifiere. Aceste cristalizoare reprezintă însă, în fond, aparate tehnologice specifice, caracteristice doar pentru anumite procedee de fabricaţie concrete, de aceea, examinarea lor în scopul de a generaliza funcţionarea aparaturii de cristalizare n-am considerat-o îndreptăţită.

Scanned with OKEN Scanner

APARATE PENTRU CRISTALIZAREA IZOHIDRICĂ

Solubilitatea majorității sărurilor scade cu reducerea temperaturii. Din acest motiv a devenit cea mai răspîndită, cristalizarea izohidrică, respectiv separarea cristalelor prin răcirea soluțiilor saturate fierbinți. În cristalizoarele de acest tip, în urma evaporării parțiale a dizolvantului poate să se realizeze de asemenea o suprasaturație suplimentară.

Cantitatea de dizolvant care se evaporă depinde de construcția cristalizorului și de regimul său de lucru. În unele cazuri ea este foarte mică și nici nu trebuie să fie luată în considerare (de exemplu în cristalizoarele cu tambur răcite cu apă), în alte cazuri ea este însemnată (de exemplu în cristalizoarele basculante) și poate și substanțială (de exemplu în cristalizoarele turn). Ea este deosebit de mare în cristalizoarele cu vid din care cauză, după cum s-a mai arătat, acestea uneori sînt considerate drept un tip special de aparate.

Aparatele pentru cristalizarea izohidrică pot fi subîmpărțite în cristalizoare cu funcționare periodică, în cristalizoare cu funcționare continuă și în cristalizoare cu vid.

Alegerea tipului constructiv depinde de mulți factori : de schema tehnologică generală a fabricației, de proprietățile fizico-chimice ale soluției, de productivitatea cerută și de altele. De aceea despre nici unul dintre tipurile constructive care se examinează mai jos nu se poate vorbi ca despre ceva universal valabil, întrucît fiecare din ele are avantajele și neajunsurile sale și fiecare are domeniul său de aplicare.

1. CRISTALIZOARE CU FUNCȚIONARE PERIODICĂ

Aceste aparate au o productivitate relativ redusă (de la cîteva kilograme pînă la cîteva zeci de kilograme pe oră) și se folosesc de obicei în fabricații de proporții reduse sau acolo unde procesul de cristalizare se realizează ocazional. Ele se încadrează bine în schemele tehnologice care conțin aparate cu funcționare periodică.

Scanned with OKEN Scanner

Cristalizor staţionar

Cristalizorul staţionar, denumit astfel întrucît soluţia din el nu se agită, reprezintă un aparat învechit şi foarte rar întîlnit. Acesta este format dintr-un vas paralelipipedic, uneori îngustat la partea inferioară, cu capacitatea variind de la zeci şi sute de litri pînă la 5—10 m^3. În acest vas se toarnă soluţia fierbinte, încă nesaturată (pentru a preveni cristalizarea ei pe conducte), care apoi se răceşte datorită transferului de căldură natural în mediul înconjurător — aerul, precum şi pe seama vaporizării parţiale a dizolvantului. După răcirea soluţiei pînă la 25—30 °C soluţia mamă se decantează iar cristalele separate se adună şi se descarcă manual cu scafe sau cu lopeţi.

Produsul obţinut se separă în două calităţi. Pe pereţii verticali cresc cristale mai curate în comparaţie cu cele de pe fund, care includ impurităţile mecanice ce se depun din soluţie pe fundul vasului. Pentru a obţine o cantitate mai mare de produse relativ pure şi pentru a uşura descărcarea, în cristalizor se agaţă de sus bare sau benzi metalice, pe care se depune un produs la fel de curat ca şi pe pereţii verticali.

Întrucît în cristalizoarele staţionare soluţia nu se agită şi se răceşte încet, viteza de formare a centrelor de cristalizare este redusă şi suprasaturaţia creată se consumă pentru creşterea numărului relativ mic de germeni iniţial formaţi. În urma acestui fapt se obţine un produs care conţine cristale foarte mari (pînă la 3—5 cm în secţiunea transversală), concrescute puternic în druze. Decantarea prealabilă a soluţiei mame din aparat şi dimensiunea mare a cristalelor, fac inutilă în majoritatea cazurilor filtrarea şi ca urmare produsul după spălarea cu apă este îndreptat spre uscător.

Cristalizoarele staţionare au o serie de neajunsuri importante. Viteza de cristalizare este deosebit de redusă — pentru răcirea soluţiei adesea este nevoie de cîteva zile, ceea ce se datoreşte valorii mici a coeficientului de transfer de căldură spre atmosfera înconjurătoare şi formării pe pereţii aparatului a unor straturi groase de sare. Descărcarea cristalelor, efectuată manual, reprezintă o operaţie deosebit de grea. Cristalele se lipesc pe pereţii cristalizoarelor atît de puternic, încît pentru îndepărtarea lor trebuie să se folosească ciocanul şi dalta, iar pentru aparate mari, chiar şi răngi. De asemenea, unele din aceste substanţe ce trebuie descărcate sînt chimic active şi toxice.

În afară de aceasta, se întîmplă ca produsul obţinut să fie impurificat cu o cantitate mare de soluţie mamă care, sub formă de incluziuni, se reţine de către cristalele în creştere, se include între feţele lor la formarea druzelor şi nu poate fi îndepărtată prin spălare.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită acestor neajunsuri cristalizoarele staţionare se folosesc extrem de rar. Aceste aparate se întrebuinţează în prezent foarte rar, şi sînt aproape complet înlocuite cu cristalizoare în care operaţia se realizează prin agitarea soluţiei.

Cristalizoare cu agitator vertical

Cele mai simple cristalizoare mecanice sînt aparatele executate sub forma unor vase cilindrice verticale cu agitator şi cu răcire cu apă prin manta sau prin serpentină.

Cristalizorul cu manta de răcire cu apă este reprezentat în figura 70. Soluţia concentrată fierbinte se introduce în aparatul *1* prevăzut cu agitatorul cu funcţionare continuă * *2*. După umplerea cristalizorului cu soluţie, mantaua *3* se alimentează cu apă şi pe măsura răcirii, soluţia cristalizează. După atingerea temperaturii finale de 30—15 °C (în funcţie de temperatura apei de răcire) suspensia se trimite prin racordul de descărcare *4* la centrifugă sau la filtru pentru separarea cristalelor de soluţia mamă.

Utilizarea agitatorului, care micşorează în mod considerabil sau chiar elimină cu desăvîrşire formarea crustelor pe pereţii aparatului, a făcut posibilă folosirea răcirii mai intense cu apă în comparaţie cu răcirea cu aer. Într-adevăr, în soluţie neagitată acoperirea pereţilor cu un strat gros de sare, avînd un coeficient mic de conductivitate termică, face ineficientă răcirea apei. Agitarea soluţiei şi răcirea cu apă permit mărirea vitezei de cristalizare în aceste aparate de 8—15 ori în comparaţie cu cristalizoarele staţionare.

Formarea crustelor pe suprafeţele de transfer de căldură se datoreşte faptului că soluţia are la perete temperatura minimă şi, prin urmare, suprasaturaţia maximă. Pe lîngă aceasta, prezenţa unei suprafeţe pregătite uşurează procesul de apariţie a fazei noi. Totuşi, cu toate cele afirmate, practica exploatării industriale a cristalizoarelor, precum şi cercetările speciale [1—4], au arătat că mărirea vitezei de agitare a soluţiei micşorează în mod esenţial, iar uneori elimină întrutotul formarea crustelor. Aceasta se explică nu numai prin faptul că agitarea intensă uniformizează cîmpul de temperatură la pereţii aparatului şi în volumul soluţiei, ci şi prin aceea că agitarea stimulează apariţia germenilor noi nu în stratul laminar staţionar de lîngă pereţi, ci în zonele cu cea mai intensă mişcare [5], deci în întreaga masă de soluţie.

---

* În cazul pornirii agitatorului după umplerea aparatului trebuie mărită puterea motorului de 4—6 ori, deoarece în momentul pornirii agitatorul trebuie să învingă dintr-odată inerţia întregii mase de lichid aflat în repaus.

Scanned with OKEN Scanner

Substanţele se deosebesc după capacitatea lor de a depune cristale pe suprafeţele de transfer de căldură. Într-o serie de cazuri nu este suficientă agitarea soluţiei pentru îndepărtarea crustelor, de aceea în construcţia aparatului trebuie să fie prevăzută posibilitatea de curăţire mecanică a pereţilor de precipitat. În acest scop se instalează un agitator tip ancoră cu un interstiţiu foarte mic între braţele lui şi pereţii aparatului, sau pentru a preveni înţepenirea, braţele agitatorului se înzestrează cu perii metalice sau braţele verticale se înlocuiesc cu lanţuri care datorită rotaţiei (forţei centrifuge) se presează pe pereţi.

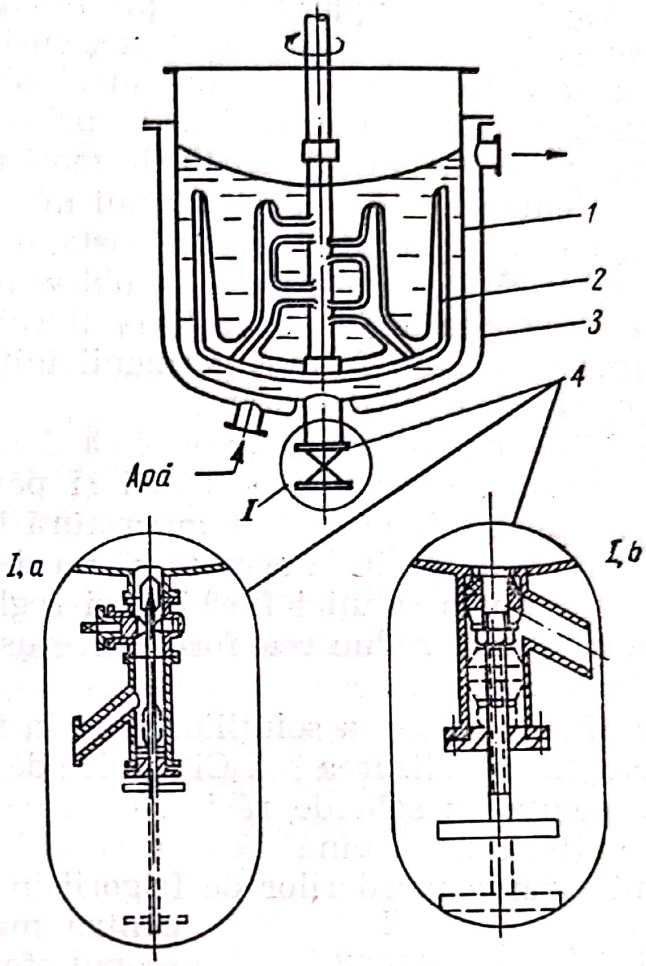


Fig. 70. Cristalizor prevăzut cu agitator şi manta de răcire cu apă :
1 — corpul aparatului; 2 — agitator; 3 — manta de răcire; *4* — racord pentru evacuarea suspensiei.

În general, trebuie menţionat că pentru cristalizoare cu funcţionare periodică formarea crustelor nu prezintă neajunsuri în exploatare deosebit de mari, deoarece aceste depuneri pe pereţi (mici în cristalizoare mecanice) la umplerea aparatului cu soluţie fierbinte şi oarecum nesaturată se dizolvă complet.

Prevenirea formării crustelor pe suprafeţele de transfer de căldură favorizează accelerarea răcirii şi elimină necesitatea descărcării manuale a cristalelor, care apar şi cresc în volumul de soluţie sub formă de suspensie şi se îndepărtează uşor din aparat împreună cu ea. Pentru prevenirea înfundării posibile a racordului de descărcare acesta de obicei este prevăzut cu un dorn special — „perforator“ (detaliul *I, a* din figura 70 sau cu un dop elastic exact pe măsura orificiului de descărcare (detaliul *I, b* din figura 70).

Combinarea răcirii intense a soluţiei cu agitarea stimulează formarea centrelor de cristalizare. În urma acestui fapt în cristalizoare mecanice se formează cristale relativ fine (1 mm şi mai mici), dar mai

Scanned with OKEN Scanner

omogene în comparație cu produsele din cristalizoarele staționare. Aceste cristale, crescute în suspensie și în condiții de spălare uniformă a tuturor fețelor de către soluție, antrenează o cantitate mai mică de soluție mamă și în ce privește compoziția lor chimică, cresc mai pure [6, 7] decît cristalele mari în cristalizoare staționare.

Pentru a evita apariția unui număr mult prea mare de centre de cristalizare și a mări, prin aceasta, dimensiunea cristalelor ce se obțin, apa de răcire se introduce de obicei în manta nu imediat după umplerea cristalizoarelor cu soluția fierbinte, ci numai după un anumit timp cînd s-au format germenii inițiali, care în continuare au rolul de cristale de însămînțare.

Este de asemenea indicat ca debitul apei de răcire să fie reglat, mărindu-l în cursul operației și păstrînd, în acest fel, aproximativ constantă diferența de temperatură între suprafața de răcire și soluție (este de dorit ca aceasta să nu depășească 8—10 °C). Introducerea la început a soluției fierbinți și reglarea răcirii sînt importante mai ales pentru reducerea formării crustelor pe suprafețele de transfer de căldură.

Pentru răcirea soluțiilor pînă la temperaturi mai joase (de exemplu, la cristalizarea NH_4Cl), în loc de apă mantaua aparatului se poate alimenta cu solă de răcire, ceea ce permite reducerea temperaturii soluției mame pînă la —5 și chiar —10 °C. În acest caz, pentru micșorarea pierderilor de frigorii în mediul înconjurător, se prevede pentru manta o bună izolare termică. În scopul efectuării operației în mod mai economic, de obicei se folosește răcirea în două trepte : în primul aparat soluția fierbinte se răcește cu apă, iar în al doilea cristalizor se răcește cu solă. Uneori, în primul aparat în calitate de agent de răcire se folosește soluția mamă rece, obținută din al doilea cristalizor după separarea din ea a cristalelor.

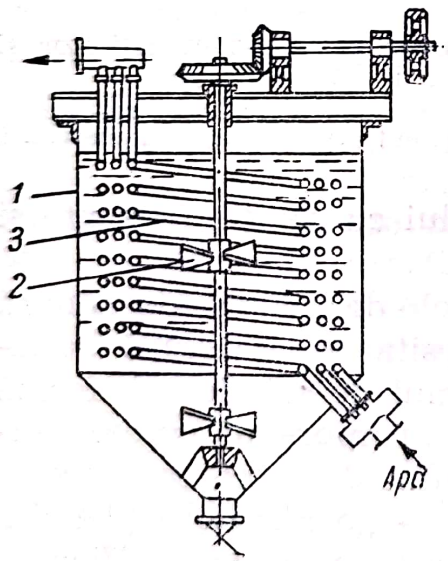


Fig. 71. Cristalizor prevăzut cu agitator și cu serpentină de răcire :

1 — corpul aparatului ; *2* — agitator cu elice; *3* — serpentină de răcire.

Cristalizorul cu serpentină de răcire (fig. 71) se compune din corpul *1*, agitatorul cu elice de mare turație *2* și serpentină de răcire *3*, care poate fi simplă, dublă sau triplă.

În aceste aparate se poate realiza o suprafață mult mai mare de transfer de căldură pe unitatea de volum de soluție ; ele au și un coeficient de transfer de căldură mai ridicat datorită creșterii vitezei de

Scanned with OKEN Scanner

circulație a agentului de răcire în serpentină. Cu toate aceste avantaje evidente, aparatele cu serpentină se folosesc mult mai rar decît cristalizoarele prevăzute cu manta.

Aceasta se explică prin faptul că în procesul de cristalizare se caută nu atît intensificarea operației însăși cît obținerea unui produs cu o anumită compoziție granulometrică. Trebuie de asemenea menționat că pe serpentine crustele se depun în mai mare măsură și îndepărtarea lor în cursul procesului este greoaie.

Calculul cristalizoarelor cu funcționare periodică. Cristalizoarele cu funcționare periodică se calculează în mod analog cu schimbătoarele de căldură — răcitoarele obișnuite. Însă, în timp ce la schimbătoarele de căldură, se caută intensificarea maximă a procesului de transfer de căldură, în cristalizoare după cum s-a menționat mai înainte, în mod intenționat se scade intensitatea răcirii soluției, pentru a se reduce viteza de formare a germenilor cristalini și a obține prin aceasta un produs cu cristale mai mari. Pe lîngă aceasta, la răcirea treptată scade posibilitatea formării abundente a crustelor pe suprafețele de transfer termic, ceea ce în final poate chiar să fie favorabil și pentru viteza procesului (în cazurile în care calitatea produsului nu are o importanță hotărîtoare).

Calculul cristalizoarelor cu funcționare continuă poate fi efectuat prin metodologia propusă de G. P. Piterschi [8, 9] pentru schimbul de căldură în regim nestaționar.

Condițiile de calcul pe care le propune sînt :

1) debitul apei (sau solei) de răcire G_a, temperatura inițială la intrarea în aparat t_{2i} și coeficientul total de transfer termic în timpul procesului rămîn constante ;

2) temperatura inițială și finală a soluției t_{li} și t_{lf} și temperatura finală a apei de răcire t_{2f} care părăsește aparatul sînt date în prealabil.

Cantitatea de căldură dQ care în timpul $d\tau$ se transmite de la soluție, prin suprafața apei de răcire (căldură specifică C_2) este egală cu :

$$dQ = G_a C_2 (t'_{2f} - t_{2i})\, d\tau = KF\Delta t_m d\tau$$

în care t'_{2f} este temperatura finală a apei de răcire în fiecare moment.

Dacă timpul în care apa parcurge serpentina sau mantaua este atît de mic, încît în decursul lui temperatura în cristalizor poate fi

considerată constantă (t), atunci în fiecare moment diferența medie de temperatură va fi :

$$\Delta t_m = \frac{(t-t_{2i})-(t-t'_{2f})}{\ln\frac{t-t_{2i}}{t-t'_{2f}}} = \frac{t'_{2f}-t_{2i}}{\ln\frac{t-t_{2i}}{t-t'_{2f}}}$$

și

$$dQ = G_a c_2 (t'_{2f}-t_{2i})d\tau = KF\frac{t'_{2f}-t_{2i}}{\ln\frac{t-t_{2i}}{t-t'_{2f}}}\,d\tau \qquad (31)$$

sau

$$\ln\frac{t-t}{t-t'_{2i}} = \frac{KF}{G_a c_2} \qquad (31\,a)$$

Întrucît pentru condițiile date $KF/G_a c_2 = \text{const}$, atunci

$$\frac{t-t_{2i}}{t-t'_2} = A = \text{const.} \qquad (32)$$

Ecuația (32) este valabilă pentru oricare moment al răcirii, deci și pentru cel final. De aceea cunoscînd temperatura finală a soluției t_{1f} și a apei de răcire t_{2f} se poate calcula valoarea corespunzătoare a lui A.

Cantitatea de căldură preluată de la soluție (dacă masa ei este G_{sol}, iar căldura specifică C_1) pentru orice interval de timp $d\tau$, conform ecuației (31) este egală cu :

$$G_{sol}c_1\,dt = KF\frac{t'_{2f}-t_{2i}}{\ln A}\,d\tau$$

Înlocuind în această relație valoarea lui t'_{2f} din ecuația (32) rezultă :

$$-G_{sol}c_1\,dt = KF\frac{t(A-1)+t_{2i}-At_{2i}}{A\ln A}\,d\tau = KF\frac{A-1}{A\ln A}(t-t_{2i})\,d\tau$$

De unde :

$$-\frac{dt}{t-t_{2i}} = KF\frac{A-1}{G_{sol}\cdot c_1 A\ln A}\,d\tau$$

După înmulțirea ambelor părți ale ultimei ecuații cu mărimea $(t_{2i}-t_{1f})$ și făcînd transformările corespunzătoare, obținem ecuația definitivă de calcul a transferului de căldură :

$$Q = G_{sol}c_1(t_{1i}-t_{1f}) = KF\tau\frac{t_{1i}-t_{1f}}{\ln\frac{t_{1i}-t_{2i}}{t_{1f}-t_{2i}}}\cdot\frac{A-1}{A\ln A} \qquad (33)$$

respectiv, ea are aspectul ecuației generale

$$Q = KF\tau\Delta t'_m$$

Scanned with OKEN Scanner

în care ca diferență medie de temperatură se adoptă

$$\Delta t'_m = \frac{t_{1t} - t_{1f}}{2{,}3 \lg \frac{t_{1t} - t_{2t}}{t_{1f} - t_{2t}}} \cdot \frac{A-1}{2{,}3\, A \lg A}$$

În ecuația (33) Q reprezintă cantitatea de căldură de la soluția ce cristalizează, care în cazul general poate fi determinată din bilanțul termic al aparatului. Astfel, dacă căldura de cristalizare q are o mărime considerabilă, atunci :

$$Q = G_{sol} c_1 (t_{1t} - t_{1f}) + G_{cr} q = KF\tau\Delta t'_m$$

Coeficientul de transfer de căldură K [în $W/m^2 \cdot grd$] în cazul general poate fi calculat din relația :

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3} + \frac{1}{\alpha_2}} \qquad (34)$$

în care α_1 și α_2 sînt coeficienții parțiali de transfer termic de la soluție la perete, respectiv de la perete la agentul de răcire, în $W/m^2 \cdot grd$;

$\delta_1, \delta_2, \delta_3$ — grosimea stratului de sare de pe peretele interior, respectiv a peretelui și a stratului de rugină și respectiv a stratului de mîl de pe perete în partea în care circulă agentul de răcire, în m ;

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — coeficienții de conductivitate termică a straturilor, în $W/m \cdot grd$.

Coeficienții de transfer termic α_1 și α_2 pot fi determinați din ecuațiile prezentate în literatura de specialitate [8, 10, 12], de obicei în forma criterială :

$$Nu = A Re^m Pr^n \qquad (35)$$

sau

$$\alpha = A \frac{\lambda}{d} \left(\frac{w d \rho}{\mu}\right)^m \left(\frac{c_p \mu}{\lambda}\right)^n$$

în care $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$ este criteriul lui Nusselt ;

$Re = \frac{w d \rho}{\mu}$ — criteriul lui Reynolds ;

$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$ — criteriul lui Prandtl *,

* Criteriul lui Prandtl este dat în sistemul de unități SI ; în sistemul MKfS $Pr = \frac{3600\, c_p \mu g}{\lambda}$ în care c_p se exprimă în kcal/kg · grd, μ în $kg \cdot s/m^2$, g în m/s^2 și λ în kcal/m · h · grd.

Scanned with OKEN Scanner

În aceste formule λ, ρ, μ, c_p și W reprezintă conductivitatea termică (W/m · grd), respectiv densitatea (kg/m^3), viscozitatea dinamică (N · s/m^2), căldura specifică (J/kg · grd), viteza liniară de deplasare (m/s) a mediului care cedează (sau primește) căldură iar d — dimensiunea liniară caracteristică a fluxului (m), de exemplu pentru țeavă diametrul său ; A, n și m sînt coeficienții numerici care caracterizează condițiile date ale transferului termic.

La curgerea turbulentă a mediilor, care caracterizează funcționarea cristalizoarelor mecanice, pot fi utilizate următoarele relații :

1) Pentru mediul care circulă prin manta :

$$\alpha = 0{,}023 \frac{\lambda}{d} \mathrm{Re}^{0,8} \mathrm{Pr}^{0,4} \qquad (36)$$

Mărimea d trebuie înlocuită cu diametrul echivalent $d_{ech} = 4\frac{f}{P}$ (în care f este aria secțiunii mantalei) iar P — perimetrul secțiunii prin care are loc transferul de căldură).

2) Pentru mediul care circulă prin serpentină :

$$\alpha_{serp} = \alpha\zeta$$

în care α este coeficientul de transfer termic determinat cu ecuația (36) pentru țeavă dreaptă ;

ζ — coeficientul de corecție, care se determină din relația :

$$\zeta = 1 + 3{,}54 \frac{d}{D}$$

în care d și D sînt diametrele țevii, respectiv a spirei serpentinei.

3) Pentru soluția care se amestecă cu agitator și se răcește prin manta :

$$\alpha = 0{,}36 \frac{\lambda}{D} \mathrm{Re}_{ag}^{2/3} \mathrm{Pr}^{1/3} (\mu/\mu_p)^{0,14}$$

în care $\mathrm{Re}_{ag} = \frac{\rho n d^2}{\mu}$ este criteriul lui Reynolds pentru agitatoare ;

n — turația agitatorului, 1/s ;

d — diametrul brațelor agitatorului, m ;

D — diametrul exterior al aparatului, m ;

μ — viscozitatea soluției la temperatura medie t_m dintre temperatura peretelui t_p și cea a soluției t_{sol} ;

$$t_m = \frac{t_p - t_{sol}}{2}$$

μ_p — viscozitatea soluției la temperatura peretelui.

Scanned with OKEN Scanner

4) Pentru soluția care se agită cu un agitator și se răcește prin serpentină

$$\alpha = 0{,}87 \frac{\lambda}{D} \mathrm{Re}_{ag}^{0{,}62} \mathrm{Pr}^{1/3} (\mu/\mu_p)^{0{,}14}$$

În calculul valorii lui K cea mai dificilă este determinarea valorilor δ_1/λ_1 și δ_3/λ_3, pentru care datele din literatura de specialitate sînt foarte limitate. Sînt foarte puțin numeroase de asemenea datele referitoare la conductivitatea termică a sărurilor λ_1 care formează crusta pe pereți.

În continuare se dau valorile λ_1 (la 0 °C) pentru cîteva săruri [13] :

Substanța	NaCl	AgBr	AgCl	Zahăr
λ_1 W/m · grd	1,12	1,04	1,95	0,58

Valorile λ_1 prezentate sînt valabile numai pentru săruri uscate, de aceea ele se pot folosi pentru determinarea rezistenței termice a crustelor doar cu un anumit grad de aproximație.

Pentru a ține seama de impurificarea suprafețelor de transfer termic de către agentul de răcire, datorită depunerilor și a produselor de coroziune ce se formează se pot adopta [10] următoarele valori orientative pentru δ_3/λ_3 :

Agentul de răcire.	$\delta_3/\lambda_3 \cdot 10^3$ m²·grd/W
Apă	
impurificată	7,1—5,3
de calitate medie	5,3—3,4
de calitate bună	3,4—1,7
purificată	3,4—1,7
Saramură de răcire	1,7

Valorile mai mici ale δ_3/λ_3 corespund unor temperaturi mai ridicate. Dacă suprafețele de transfer termic se curăță rar, mărimea $\delta_3/\lambda_3 \cdot 10^3$ poate ajunge la valoarea 17.

Pentru calcule orientative, în cazul cristalizoarelor cu funcționare periodică, cu agitator și răcire cu apă prin manta sau serpentină, coeficientul total de transfer de căldură poate fi luat în medie 250 W/m² · grd ($\approx$215 kcal/m² · h · grd).

Modul de calcul al cristalizorului cu funcționare periodică, folosind ecuația (33) se explică printr-un exemplu concret :

Într-un cristalizor cu funcționare periodică prevăzut cu manta și cu agitator, se răcesc $V = 2$ m³ de soluție saturată de $NaNO_3$ de la temperatura de $t_{1i} = 70$ °C la temperatura de $t_{1f} = 25$ °C. Temperatura inițială a apei de răcire este $t_{2i} = 15$ °C. Se cere să se calculeze debitul apei de răcire G_a și durata cristalizării τ, dacă coeficientul de transfer de căldură este $K = 250$ W/m² · grd.

Scanned with OKEN Scanner

Din curba de solubilitate a azotului de sodiu [10] se determină concentrația soluției saturate de $NaNO_3$ (în părți masă) la 70 °C $a_1=0{,}575$ și la 25 °C $a_2=0{,}480$. Întrucît căldura specifică a cristalelor de $NaNO_3$ $c_{cr}=1{,}105$ kJ/kg · grd sau 0,264 kcal/kg · grd [13], se calculează căldura specifică a soluției inițiale c_1 după regula aditivității [10]:

$$c_1=a_1c_{cr}+(1-a_1)c_a=0{,}575\cdot 1{,}105+0{,}425\cdot 4{,}19=2{,}143 \text{ kJ/kg}\cdot\text{grd}$$

în care $c_a=4{,}19$ este căldura specifică a apei în kJ/kg · grd.

Ceilalți parametrii sînt căldura de cristalizare $q=254{,}1$ kJ/kg (60 kcal/kg) [10], densitatea soluției inițiale $\rho_1=1460$ kg/m³.

1. Din ecuația bilanțului termic calculăm cantitatea de căldură Q, care trebuie preluată de la soluție, la cristalizare:

$$Q=V\rho_1c_1(t_{1i}-t_{1f})+G_{cr}q$$

Cantitatea de cristale care se separă G_{cr} se poate calcula din ecuația bilanțului de materiale pentru substanța uscată:

$$G_{cr}=\frac{a_1-a_2}{1-a_2}V\rho_1=\frac{0{,}575-0{,}480}{1-0{,}480}2\cdot 1460=534 \text{ kg.}$$

Astfel:

$$Q=2\cdot 1460\cdot 2{,}413(70-25)+534\cdot 254{,}1)=452\,760 \text{ kJ } (108\,600 \text{ kcal})$$

2. Se calculează apoi suprafața de transfer de căldură. Deoarece volumul soluției care cristalizează este dat iar tipul aparatului este cunoscut, se determină dimensiunile sale constructive (figura 72).

La dimensiunile adoptate, volumul util al aparaturii va fi:

$$V_{ap}=\frac{\pi D^2}{4}H+\frac{\pi D^2}{4}\cdot\frac{h}{3}=\frac{\pi\cdot 1{,}4^2}{4}\left(1{,}08+\frac{0{,}7}{3}\right)=2{,}0 \text{ m}^3$$

iar suprafața de transfer de căldură

$$F=\pi DH+\pi\frac{D}{2}\cdot\frac{D\sqrt{2}}{2}=\pi\cdot 1{,}4\left(1{,}08+\frac{1{,}4}{4}\sqrt{2}\right)=6{,}95 \text{ m}^2$$

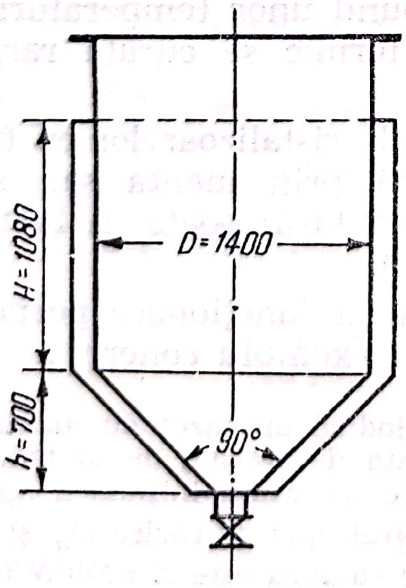


Fig. 72. Schema cristalizorului cu manta de răcire cu apă.

Scanned with OKEN Scanner

3. Considerînd temperatura apei care iese din manta în ultimul moment al răcirii, $t_{2f}=20\ ^\circ C$, calculăm :

$$A=\frac{t-t_{2i}}{t-t_{2f}}=\frac{25-15}{25-20}=2{,}0 \text{ și } \ln A=0{,}305$$

De aici, diferența medie de temperatură :

$$\Delta t'_m=\frac{t_{1i}-t_{1f}}{2{,}3\lg\frac{t_{1i}-t_{2i}}{t_{1f}-t_{2i}}}\cdot\frac{A-1}{2{,}3\,A\lg A}=\frac{70-25}{2{,}3\lg\frac{70-15}{25-15}}\cdot\frac{2{,}0-1}{2{,}3\cdot 2{,}0\lg 2{,}0}=18{,}8 \text{ grd.}$$

4. Pe baza valorilor calculate pentru F, A și $\Delta t'_m$, din ecuația (33) calculăm durata cristalizării

$$\tau=\frac{Q}{KF\Delta t'_m}=\frac{452\,760\cdot 10^3}{250\cdot 6{,}95\cdot 18{,}8}=14\,600 \text{ s}=4 \text{ h}$$

5. Din ecuația (31 a) determinăm debitul de apă

$$G_a=\frac{KF}{c_2\ln A}=\frac{250\cdot 6{,}95}{4\,190\cdot 2{,}3\lg 2{,}0}=0{,}591 \text{ kg/s } (2\,130 \text{ kg/h})$$

în care căldura specifică a apei $c_2=4\,190$ J/kg · grd.

6. Consumul total de apă în timpul cristalizării va fi :

$$G_{at}=G_a\tau=0{,}591\cdot 14\,600=8\,630 \text{ kg},$$

Dacă cristalizarea se conduce cu un debit variabil de apă de răcire (la început o răcire încetinită a soluției, iar apoi mai accelerată), atunci calculul se efectuează pe etape, considerînd în fiecare dintre ele debitul de apă constant.

Pentru calculul cristalizorului cu funcționare periodică se adoptă uneori durata ciclului, respectiv timpul de răcire a soluției pornind de la productivitatea cerută a aparatului sau de la calitatea produsului finit. În acest caz calculul se reduce la determinarea debitului de apă de răcire și a temperaturii ei finale.

În mod analog se pot calcula suprafața necesară de transfer de căldură și durata cristalizării pentru aparatele cu funcționare periodică, prevăzute cu serpentină.

2. CRISTALIZOARE MECANICE CU FUNCȚIONARE CONTINUĂ

Agitarea soluției împreună cu menținerea cristalelor în stare de suspensie, cu posibilitatea evacuării lor neîntrerupte din aparat împreună cu soluția mamă, permit trecerea de la cristalizarea periodică la cea continuă.

Scanned with OKEN Scanner

Cristalizoarele cu funcţionare continuă au o productivitate mult mai mare (de la cîteva sute pînă la cîteva mii de kilograme de produs finit pe oră) şi de obicei se utilizează în fabricaţii de mare tonaj.

Baterie de aparate cu agitator vertical

Cristalizoarele cu agitator, examinate mai înainte pot fi utilizate pentru funcţionare continuă, fiind unite într-o baterie de aparate aşezate într-o cascadă, în care trecerea soluţiei dintr-un aparat în celălalt se realizează prin curgere liberă (fig. 73). Soluţia concentrată fierbinte se introduce continuu în primul cristalizor, din care împreună cu cristalele separate, trece continuu în cel de al doilea, în al treilea cristalizor ş.a.m.d. Suspensia din ultimul cristalizor este trecută la centrifugă sau la filtru pentru separarea cristalelor de soluţie mamă.

Avantajul unei asemenea baterii de cristalizoare cu agitator în comparaţie cu un aparat singular constă nu numai în funcţionarea continuă, dar şi în îmbunătăţirea condiţiilor de cristalizare datorită „autoamorsării" soluţiilor în fiecare aparat, de către cristalele aflate în ele. Aceasta are o însemnătate deosebită pentru primul cristalizor în care se introduce soluţia proaspătă. Această „autoamorsare" permite obţinerea unui produs cu cristale mai mari, în special în cazul sărurilor care au capacitatea de a forma soluţii puternic suprasaturate.

Alimentarea cu apă de răcire a bateriei după principiul contracurentului este mai economică şi permite evitarea răcirii bruşte a soluţiilor, ceea ce de asemenea favorizează obţinerea unor cristale mai mari şi micşorează probabilitatea formării crustelor pe pereţi [14]. Pentru obţinerea unor temperaturi mai joase, ultimul cristalizor poate fi răcit cu solă.

Pentru a reduce probabilitatea trecerii unor porţiuni proaspete (nerăcite) de soluţie, dintr-un cristalizor într-altul, aceasta se evacuează pe la partea superioară şi se introduce pe la partea inferioară printr-un „buzunar" special, nerăcit (în figură nu este arătat) aşezat

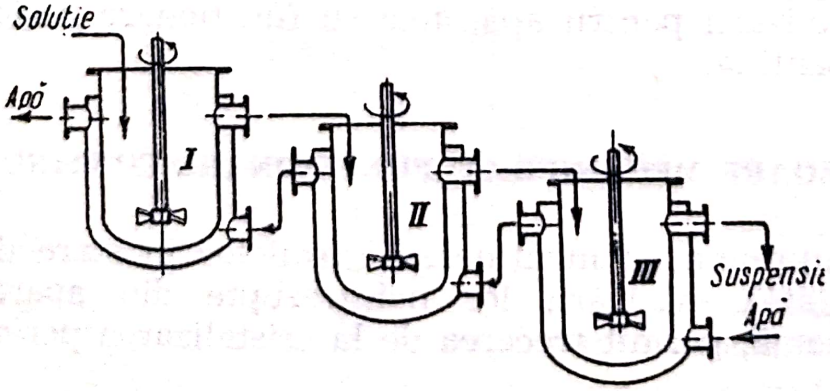


Fig. 73. Baterie de cristalizoare cu agitator.

spre exterior, pentru care în manta se face o construcție specială. Pentru a preveni stratificarea suspensiei în aparat și a asigura trecerea ei normală prin buzunar, în bateriile de cristalizare se folosesc de obicei cristalizoare tip elice cu turație mare.

La cristalizoarele cu funcționare continuă depunerile pe pereți crește cu timpul, datorită sedimentării porțiilor noi de substanță pe suprafața pe care s-au format inițial depunerile. În urma acestui fapt coeficientul de transfer de căldură se micșorează treptat, prin urmare, și productivitatea aparatului scade, de aceea cristalizorul trebuie oprit periodic pentru curățire și spălare.

S-a menționat anterior că vitezele mari de mișcare a soluției lîngă perete pot împiedica întotdeauna depunerile de sare pe acesta. De aceea, trebuie să se prevadă și alte măsuri pentru prevenirea formării crustelor, în special micșorarea diferenței de temperatură între perete și soluție.

Prin cercetări speciale [1, 15, 16, 17] s-a stabilit că o metodă eficientă de prevenire a formării crustelor pe pereți este polizarea suprafețelor interioare ale cristalizorului. Cheltuielile pentru polizare sînt recuperate integral prin comoditatea și siguranța exploatării ulterioare a cristalizoarelor. Polizarea poate fi folosită însă numai la materiale rezistente la coroziune. Este indicat să se folosească de asemenea și acoperiri cu email care realizează o suprafață netedă și posedă o înaltă rezistență la coroziune în multe medii chimice.

În ultimul timp, pentru îndepărtarea pietrei de pe suprafețele de transfer de căldură au început să fie utilizate ultrasunetele [18, 19]. Această metodă nu poate fi folosită pentru îndepărtarea crustelor, deoarece folosirea ultrasunetului în soluții suprasaturate duce la o fărămițare puternică a cristalelor ce se obțin [20, 21]. De aceea, este mai indicat ca suprafața de transfer de căldură să fie supusă acțiunii unor vibrații mecanice de joasă frecvență [22]. În acest caz, pe măsura ridicării frecvenței oscilațiilor vibratorului, densitatea depunerilor pe perete scade, iar începînd de la o anumită frecvență critică a vibrațiilor f_{cr}, nu mai are loc nici un fel de depunere de sare pe suprafață. Mărimea f_{cr} are o valoare cu atît mai mică, cu cît este mai înalt gradul de prelucrare a suprafeței și cu cît este mai rigid arcul vibratorului. În același timp, vibrațiile de joasă frecvență practic nu exercită nici o influență asupra dimensiunii cristalelor obținute.

Cristalizor basculant

Acest tip de aparat (figura 74) denumit și „leagăn" este format dintr-un jgheab metalic lung și puțin adînc *1*, pe care sînt fixate bandaje circulare sau semicirculare *2*, sprijinite pe role de susținere *3*.

Scanned with OKEN Scanner

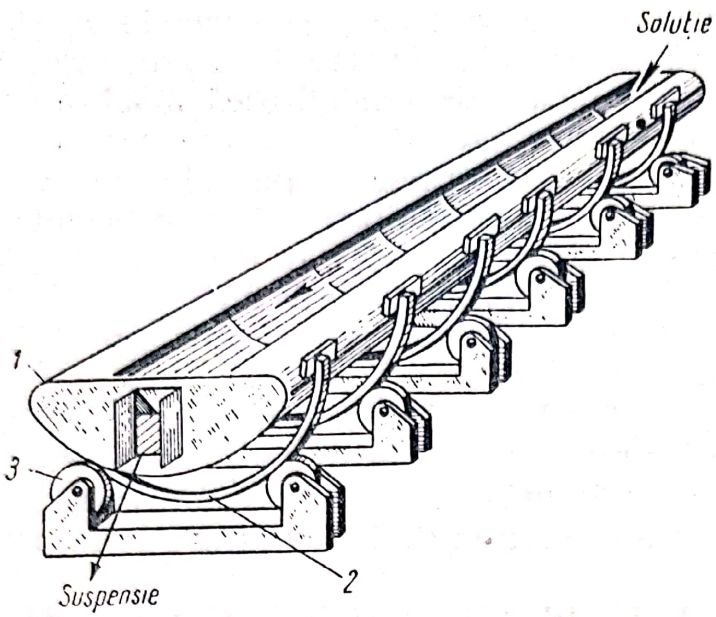


Fig. 74. Cristalizor basculant :
1 — jgheab ; *2* — bandaje ; *3* — role de susținere.

Cristalizorul este ușor înclinat de-a lungul axei sale longitudinale și cu ajutorul unui dispozitiv special de acționare (în figură nu este desenat) poate oscila pe rolele de susținere, făcînd mișcări pendulare lente.

Soluția fierbinte se introduce la un capăt al cristalizorului și, curgînd continuu în lungul acestuia, se descarcă la celălalt capăt printr-un orificiu special. Soluția se răcește pe seama transferului de căldură cu aerul înconjurător, precum și în urma evaporării parțiale a dizolvantului de pe suprafața deschisă a aparatului.

Raportul lungimii jgheabului față de diametrul lui este de regulă 10 : 1. Lungimea aparatelor standardizate este 15 m, lățimea 1,5 m, puterea dispozitivului de acționare circa 1 kW.

Răcirea lentă a soluției și mișcarea ei încetă scade brusc viteza de formare a germenilor și permite obținerea unor cristale foarte mari cu dimensiunea de 3—5 pînă la 10—25 mm. Aceasta este favorizată și de șicanele transversale, nu prea înalte, așezate pe fundul jgheabului în zig-zag, care împiedică deplasarea longitudinală a soluției și măresc durata reală de ședere a materialului în aparat. Se consideră [23] că viteza de deplasare a cristalelor în lungul jgheabului constituie 0,1—0,2 din viteza de deplasare a soluției mamă, de aceea, în timpul șederii sale în aparat fiecare cristal este spălat de mai multe ori cu soluție proaspătă.

Deplasîndu-se pe fundul jgheabului, cristalele nu se pot agrega între ele (cum se întîmplă în cristalizoarele staționare) și cresc nu numai pînă la dimensiuni mari, dar și de o formă regulată. Întrucît viteza de deplasare a soluției este redusă și aparatul nu are părți în

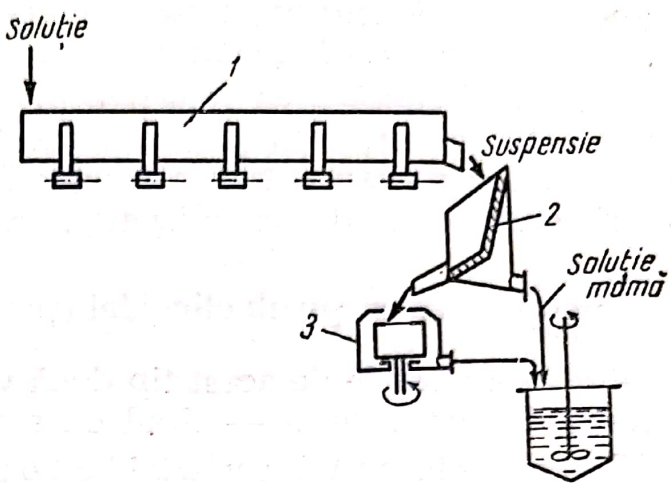


Fig. 75. Schema separării suspensiei după cristalizor :
1 — cristalizor basculant; *2* — separator ; *3* — centrifugă.

mișcare, eroziunea mecanică a cristalelor și formarea fracțiunilor fin dispersate este complet eliminată.

Datorită răcirii lente cu aer, precum și faptului că soluția în mișcare conține o cantitate de cristale în creștere, nu se formează cruste pe pereții aparatului.

Pentru ridicarea productivității centrifugei, suspensia care se supune separării din cristalizorul *1* (fig. 75) se trimite în separatorul *2*, din care soluția mamă, trecînd printr-o sită fină, se trimite la prelucrarea tehnologică următoare, iar masa cristalină îngroșată la centrifuga *3*. După centrifugă cristalele se usucă și se cern pe site înclinate cu excentric în 3 sau 4 clase, după mărime.

Uneori este mai comod să se utilizeze cristalizoare basculante suspendate. În figura 76 sînt reprezentate două cristalizoare basculante suspendate, avînd dispozitivul de acționare comun.

Cristalizoarele basculante, pe lîngă avantaje (posibilitatea de a obține cristale mari și bine conturate, micșorarea în mare măsură sau chiar prevenirea totală a crustelor) au și o serie de neajunsuri. Vaporii care părăsesc cristalizorul ajung nemijlocit în secție, umezind și impurificînd atmosfera. Productivitatea acestor cristalizoare nu este mare, 100—150 kg/h de produs cristalin, condiționată fiind de valoarea

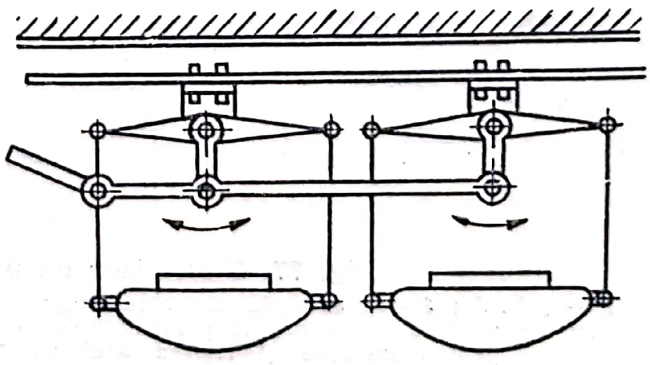


Fig. 76. Cristalizor basculant dublu (suspendat).

Scanned with OKEN Scanner

redusă a coeficientului total de transfer de căldură ($K=6 \ldots 12$ $W/m^2 \cdot grd$, sau 5—10 $kcal/m^2 \cdot h \cdot grd$).

Pentru intensificarea răcirii prin evaporare, se suflă uneori deasupra soluției aer, însă procesul acesta accelerează în mică măsură procesul, iar pentru mărirea productivității se utilizează alte cîteva tipuri constructive de cristalizoare mecanice.

Cristalizoare cu șurub elicoidal (șnec)

Dintre aparatele de acest tip două variante constructive au căpătat o răspîndire mai largă — tipul cu agitator din benzi și cel cu șnec.

Cristalizorul cu agitator din benzi (fig. 77) constă dintr-un jgheab agitator *1* cu fund semicilindric, care are o manta de răcire cu apă *2*, iar în interior un agitator din benzi *3* cu turație redusă (0,5—1,0 rad/s) executat din trei benzi metalice așezate în spirală și antrenat prin intermediul unui dispozitiv de acționare cu șnec *4*. Soluția concentrată fierbinte se introduce la unul din capetele jgheabului prin racordul *5* și, răcindu-se treptat, trece în lungul aparatului către racordul de descărcare *6*. În aceeași direcție sînt împinse, cu ajutorul agitatorului, și cristalele separate.

Pentru ușurarea descărcării produsului cristalin la capătul arborelui se fixează un agitator special cu palete care agită bine suspensia și îi asigură o compoziție omogenă la descărcare prin racordul *6*. Apa de răcire intră în manta prin racordul *7* și curge în contracurent față

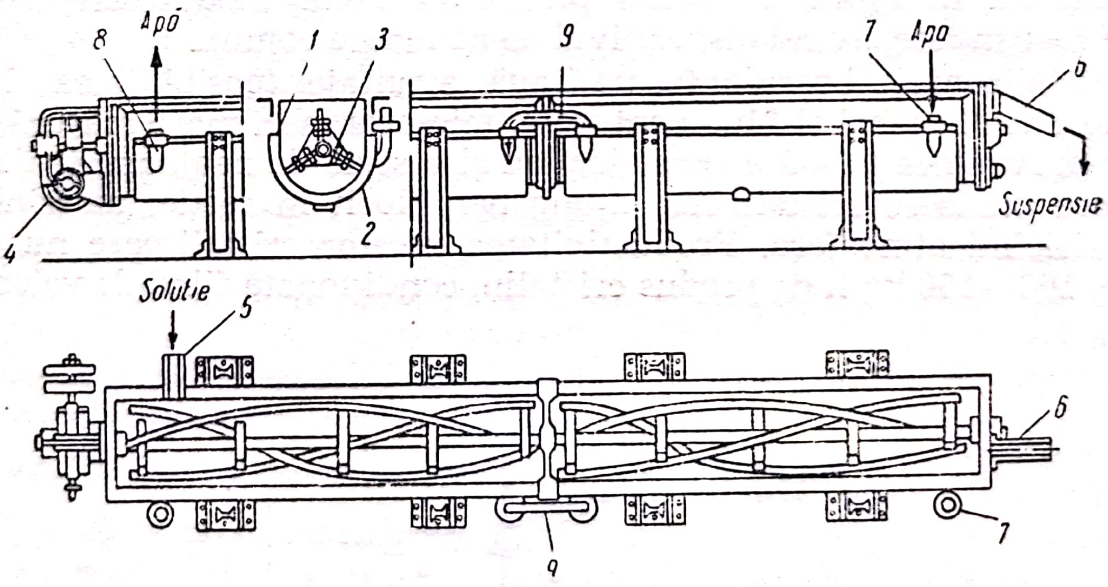


Fig. 77. Cristalizor cu agitator din benzi :
1 — jgheab ; *2* — manta de răcire cu apă ; *3* — agitator din benzi ; *4* — transmisie cu melc ; *5*, *6* — racorduri pentru intrarea și ieșirea soluției ; *7*, *8* — racorduri pentru intrarea și ieșirea apei de răcire ; *9* — cot de legătură.

Scanned with OKEN Scanner

de soluție spre racordul de ieșire *8*. Printr-o asemenea deplasare sistematică a soluției fără o agitare longitudinală în lungul cristalizorului se asigură o diferență de temperatură suficient de mare între soluție și apa de răcire.

În funcție de condițiile de lucru, jgheabul poate fi închis sau deschis. În cazul cînd este deschis viteza de cristalizare este ceva mai ridicată datorită vaporizării parțiale a dizolvantului.

Agitatorul din benzi nu numai că transportă cristalele în lungul aparatului, dar le și menține în stare de suspensie, favorizînd formarea cristalelor bine închegate și relativ omogene ca dimensiune. Datorită însă răcirii bruște a soluției prin perete și vitezei de agitare reduse, în acest cristalizor nu este eliminată posibilitatea formării crustelor, iar ridicarea turației agitatorului duce doar la deversarea suspensiei din cristalizor și la agitarea soluției de-a-lungul aparatului.

Plasarea paletelor agitatorului astfel ca ele să atingă nemijlocit pereții cristalizorului nu este indicată, deoarece, aceasta poate cauza înțepenirea agitatorului, eroziunea mecanică a cristalelor și impurificarea lor și a soluției mamă cu particule străine. De aceea, la cristalizarea sărurilor care au tendință puternică de a forma cruste, cristalizorul trebuie oprit periodic pentru spălare.

Lățimea jgheabului cristalizorului cu șurub elicoidal este de obicei de 600 mm. Aparatul se montează din elemente separate (cel mult patru) de cîte 3 m lungime. Trecerea apei de răcire dintr-o secțiune în cealaltă se face prin racordurile de legătură *9*, ceea ce împiedică amestecarea nedorită a apei pe toată lungimea mantalei.

Dacă se cere o productivitate și mai mare, atunci se instalează mai multe cristalizoare cu patru secțiuni de cîte 12 m lungime. Pentru economisirea suprafeței de producție cristalizoarele de regulă se amplasează unul deasupra celuilalt, ceea ce asigură în același timp curgerea liberă a soluției din aparat în aparat.

Folosirea răcirii cu apă permite în mare măsură intensificarea procesului de cristalizare. Valorile medii ale coeficienților de transfer de căldură variază, în funcție de conținutul cristalelor în soluție și de viscozitatea soluțiilor, de la 60 pînă la 150 $W/m^2 \cdot grd$; în acest caz productivitatea aparatului ajunge pînă la 1 200—1 600 kg/h cristale. Dimensiunea medie a granulelor de produs nu depășește în general 0,4—0,6 mm.

Datorită productivității înalte a cristalizoarelor cu agitatoare în spirală, simplității construcției și exploatării lor, ele au o largă răspîndire în industria chimică.

Cristalizorul cu șurub elicoidal se deosebește de cel descris anterior doar prin forma agitatorului, executat dintr-o bandă de oțel sub forma unui șurub fără sfîrșit (șnec).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a obține un produs macrocristalin, în cristalizoarele cu șurub elicoidal se folosește uneori răcirea cu aer, respectiv ele se execută fără manta de răcire și de tip deschis pentru accelerarea răcirii. Trecerea la răcirea cu aer, scade însă în mod însemnat productivitatea aparatului.

Cristalizoarele cu șnec se utilizează larg în industria zahărului pentru cristalizarea siropurilor groase și vîscoase. Ele se folosesc în acest caz ca aparate cu funcționare periodică.

Cristalizoare cu tambur

Unul dintre cele mai răspîndite cristalizoare mecanice este cristalizorul cu tambur rotativ răcit cu apă sau cu aer.

Cristalizorul cu răcire cu apă (fig. 78) este constituit dintr-un tambur rotativ *1*, prevăzut cu manta de răcire *2* și instalat sub un mic unghi (înclinația 1 : 100 — 1 : 200) față de orizontală. Pentru a evita deformațiile mantalei, între ea și corp sînt sudate din loc în loc bridele *3*. Pe corpul cristalizorului sînt fixate două bandaje *4*, care se sprijină fiecare pe cîte două perechi de role de reazem *5*. Pentru a preveni alunecarea axială a tamburului, la unul dintre bandaje se instalează role de susținere *6*. Rotirea tamburului cu o viteză de 1—2 rad/s (10—20 rot/min) se realizează prin intermediul coroanei dințate 7, care este angrenată la pinionul dispozitivului de acționare. Soluția fierbinte se introduce prin racordul *8* în capătul superior al

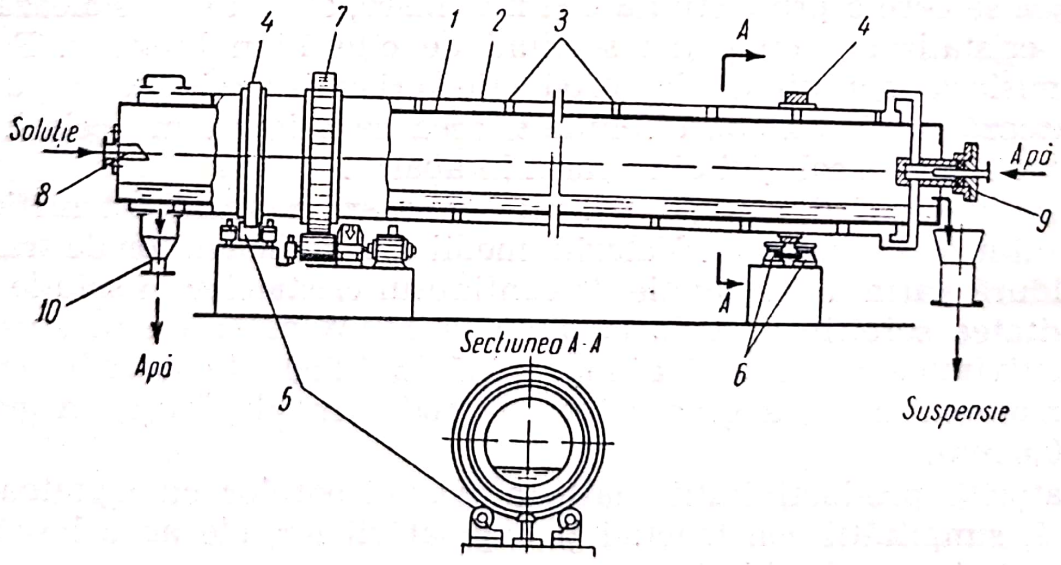


Fig. 78. Cristalizator tambur cu răcire cu apă :
1 — tambur; *2* — manta de răcire cu apă; *3* — bride; *4* — bandaj; *5* — rolă de reazem ; *6* — role de susținere ; *7* — roată dințată ; *8* — racord pentru alimentarea cu soluție ; *9* — dispozitiv de distribuție pentru introducerea apei de răcire ; *10* — racord pentru ieșirea apei.

Scanned with OKEN Scanner

tamburului, şi agitîndu-se continuu datorită rotirii tamburului se deplasează încet către capătul opus. Apa de răcire se alimentează în contracurent faţă de soluţie, prin dispozitivul de distribuţie *9* şi se îndepărtează din carcasă printr-un orificiu practicat în manta *10*.

Raportul lungimii mantalei tamburului L_m faţă de diametrul său interior D_t se alege de obicei între 10 şi 12. După normele valabile în construcţia de maşini din U.R.S.S. [24] se adoptă următoarele valori pentru D_t (în m) : 0,5 ; 0,7 ; 0,9 ; 1,1 şi 1,5. Grosimea stratului de soluţie în aparat este în general de 1/8—1/5 din diametru, respectiv 100—200 mm.

Grosimea stratului de soluţie în tambur, unghiul de înclinare şi turaţia tamburului, respectiv factorii care, la o productivitate dată, determinată de durata de şedere a soluţiei în aparat, se aleg în funcţie de proprietăţile substanţei şi de calitatea cerută produsului. Ca şi în toate cristalizoarele mecanice cu răcire cu apă, şi în acestea se formează cristale destul de mărunte dar omogene în interior.

Productivitatea cristalizoarelor depinde de dimensiunea lor şi de natura substanţei care cristalizează. Astfel, pentru aparatele de 10 m lungime, ea poate varia între 350 şi 600 kg/h produs cristalin.

Puterea necesară şi consumul de apă la 1 m^3 soluţie supusă cristalizării reprezintă în medie 1—2 kW respectiv 3—5 m^3.

Cel mai important neajuns al cristalizoarelor cu tambur prevăzute cu răcire cu apă îl constituie depunerea crustelor pe suprafeţele interioare datorită răcirii puternice a pereţilor tamburului şi vitezelor de deplasare relativ mici ale soluţiei. Pentru eliminarea depunerilor pe pereţi, pe toată lungimea tamburului se instalează un lanţ greu, fixat la capătul superior printr-o articulaţie. La rotirea tamburului, lanţul se învîrteşte pe suprafaţa sa interioară şi prin lovire îndepărtează crustele de sare. Pentru acelaşi scop se folosesc corniere (sau bare cu secţiune triunghiulară) care se introduc în tambur pe toată lungimea şi la rotirea lui se învîrtesc liber lovindu-se de pereţi. Aceste lanţuri şi corniere au dezavantajul că favorizează eroziunea considerabilă atît a cristalelor, cît şi a pereţilor aparatului şi impurificarea produsului cu particule de metal.

Uneori, pentru răcirea soluţiei pereţii cristalizorului se stropesc cu apă (în acest caz aparatul se construieşte fără manta), care se colectează într-o tavă specială instalată sub cristalizor.

În scopul prevenirii formării crustelor se folosesc cristalizoare cu tambur răcite cu aer.

C r i s t a l i z o r u l c u r ă c i r e c u a e r (fig. 79) nu are manta de răcire ; soluţia se răceşte cu un curent puternic de aer insuflat de ventilatorul *1* în tambur, în contracurent cu soluţia. Răcirea în acest cristalizor are loc nu numai pe seama transferului de căldură din

Scanned with OKEN Scanner

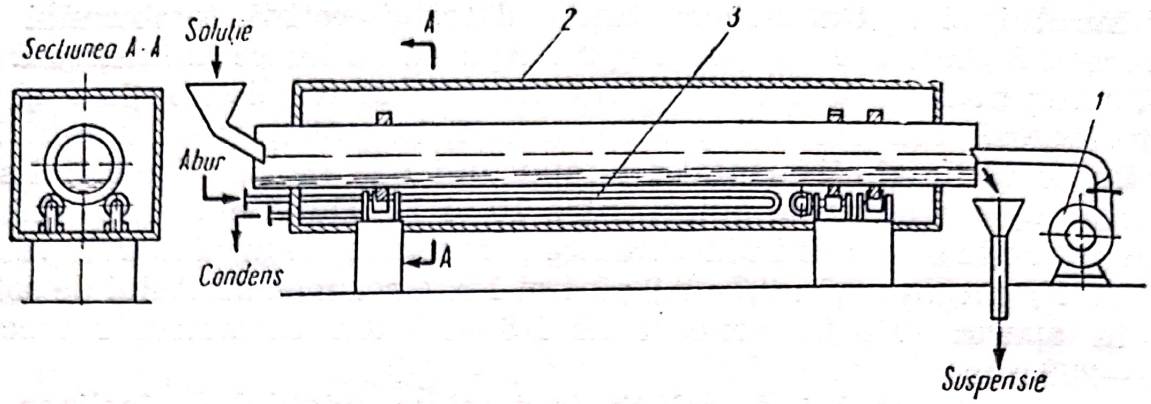


Fig. 79. Cristalizor cu tambur cu răcire cu aer :
1 — ventilator ; *2* — carcasă de izolare termică ; *3* — serpentină de încălzire cu abur.

soluție în aer ci în primul rînd datorită evaporării soluției. Deoarece prin rotirea tamburului pereții lui se udă cu soluție, se creează o suprafață de evaporare considerabilă și viteza de răcire este destul de ridicată. Capătul tamburului pe unde iese aerul umed este de obicei acoperit cu o carcasă (nu este desenat pe figură) și legat de exhaustor.

Pentru a preveni formarea crustelor la răcirea soluției prin pereți, tamburul se izolează termic în exterior sau se amplasează în carcasa *2*, prevăzută cu serpentina *3* pentru încălzire cu abur.

Cristalizoarele ce se construiesc în Uniunea Sovietică [24] au diametrul de 0,6 ; 0,8 și 1 m ; raportul lungimii tamburului față de diametru este de 16—20.

Datorită scăderii vitezei de răcire, în cristalizorul cu tambur răcit cu aer se obține un produs cu cristale mai mari în comparație cu produsul din aparatele răcite cu apă. Odată cu acesta însă, scade și productivitatea cristalizoarelor, care în mare măsură depinde de temperatura aerului insuflat și de umiditatea sa. Astfel, productivitatea aparatului cu diametrul de 1,0 m și lungimea de 20 m, în funcție de proprietățile sării care cristalizează, lucrînd în condiții de iarnă, variază de la 100 la 400 kg/h, iar în condiții de vară de la 60 la 200 kg/h. Consumul de aer reprezintă în medie 0,65—1,6 m^3/s, iar puterea necesară (ținînd seama și de ventilator) 4,5—8,0 kW.

La cristalizoarele cu răcire interioară cu aer nu s-au eliminat practic depunerile (cruste). Cauza constă în răcirea puternică a peliculei de soluție în partea superioară a suprafeței interioare din tamburul rotativ. Această peliculă subțire reușește, după cît se pare, să se răcească pînă la perete, iar apoi de la o rotație la alta, sedimentul crește într-un strat gros. Trebuie menționat că stratul de cruste în această instalație nu împiedică transferul de căldură, dar din cauza îngreunării aparatului acesta trebuie totuși oprit destul de des pentru spălare și dizolvarea stratului de cristale.

Scanned with OKEN Scanner

Calculul cristalizoarelor cu funcţionare continuă. Calculul constă în determinarea suprafeţei necesare de transfer de căldură F. Ecuaţia fundamentală de calcul este cunoscuta ecuaţie de transfer de căldură pentru operaţia în regim staţionar

$$Q = KF\Delta t_m$$

în care Q reprezintă cantitatea de căldură preluată de la soluţie în unitatea de timp.

Coeficientul de transfer de căldură K, în cazul general, poate fi determinat din ecuaţia (34). În calcule orientative valoarea lui pentru cristalizoarele cu şnec şi cu tambur cu răcire cu apă poate fi luată între 90 şi 115 $W/m^2 \cdot grd$ sau între 75 şi 100 $kcal/m^2 \cdot h \cdot grd$, iar pentru cristalizoarele basculante şi cele cu tambur cu răcire cu aer în limitele 6—25 $W/m^2 \cdot grd$ sau între 5 şi 20 $kcal/m^2 \cdot h \cdot grd$ [23, 25].

Valoarea diferenţei medii de temperatură Δt_m se calculează în funcţie de condiţiile limită ale operaţiei, respectiv în funcţie de raportul diferenţei de temperatură între cele două medii, la intrare în cristalizor Δt_i şi la ieşirea din el, Δt_f. Întrucît cristalizoarele se caracterizează prin curgerea mediilor în contracurent, procesul de transfer de căldură se poate reprezenta schematic în figura 80 din care rezultă că : $\Delta t_i = t_{1i} - t_{2f}$ şi $\Delta t_f = t_{1f} - t_{2i}$.

Dacă raportul diferenţelor de temperatură este mai mare sau egal cu 2, adică $\Delta t_i / \Delta t_f \geqslant 2$, atunci Δt_m se determină ca diferenţă medie logaritmică de temperatură

$$\Delta t_{m\,lg} = \frac{(t_{1i} - t_{2f}) - (t_{1f} - t_{2i})}{2{,}3 \lg \frac{t_{1i} - t_{2f}}{t_{1f} - t_{2i}}} = \frac{\Delta t_i - \Delta t_f}{2{,}3 \lg \frac{\Delta t_i}{\Delta t_f}} \qquad (38)$$

Dacă însă $\Delta t_i / \Delta t_f < 2$, atunci cu un grad suficient de precizie se poate înlocui în ecuaţia (37) Δt_m cu valoarea diferenţei medii aritmetice de temperatură :

$$\Delta t_{m\,ar} = \frac{(t_{1i} - t_{2f}) + (t_{1f} - t_{2i})}{2} = \frac{\Delta t_i + \Delta t_f}{2} \qquad (39)$$

Remarcăm încă odată că la cristalizare nu se adoptă întotdeauna valoarea maximă posibilă, pentru condiţiile respective, pentru dife-

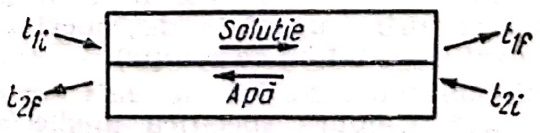


Fig. 80. Schema transferului de căldură în contracurent în cristalizor.

rențe de temperatură medie Δt_m. Condițiile limită de temperatură, respectiv ritmul dorit de răcire, se aleg pornind de la natura sării care cristalizează și de la calitatea cerută produsului.

Cantitatea de dizolvant evaporată W(kg/h) de pe suprafața descoperită a soluției (de exemplu la cristalizoarele basculante și la cele cu șnec) poate fi determinată după legea aproximativă a lui Dalton :

$$W = K_1 F (p_1 - p_2)$$

în care : p_1 și p_2 sînt presiunile de vapori deasupra soluției și în aerul înconjurător, mm Hg ;

F este suprafața de evaporare, m^2 ;

K_1 — coeficient de proporționalitate în funcție de proprietățile lichidului și de viteza de deplasare a aerului deasupra soluției.

Pentru apă și soluții apoase, valoarea lui K_1 la o mișcare paralelă a aerului față de suprafața soluției se poate calcula din relația următoare :

$$K_1 = 0{,}0745 (w\rho)^{0{,}8}$$

în care : w este viteza de deplasare a aerului, m/s ;

ρ — densitatea aerului, kg/m^3 ;

sau cu formula [10] ;

$$K_1 = 0{,}0433\, w^{0{,}8}$$

Dacă dizolvantul se îndepărtează în urma evaporării cauzate de suflarea aerului deasupra soluției fierbinți (de exemplu în cristalizoarele cu tambur rotativ cu răcire cu aer), atunci :

$$W = L (x_2 - x_1)$$

în care : L este debitul de aer uscat, kg/h ;

x_1 și x_2 — umiditatea inițială și finală a aerului, kg/kg de aer uscat.

Ca exemplu, se dă calculul cristalizorului cu șnec cu funcționare continuă, răcit cu apă (lățimea jgheabului 600 mm). Se supune cristalizării o soluție apoasă de 23 % Na_3PO_4, care se răcește de la 40 la 25 °C ; sarea separată are compoziția $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. Productivitatea aparatului este de 0,139 kg/s sare (500 kg/h). Trebuie determinată suprafața necesară de transfer termic F și consumul de apă de răcire G_a, dacă coeficientul total de transfer termic $K = 105$ W/$m^2 \cdot$ grd sau 90 kcal/$m^2 \cdot$ h $\cdot$ grd. În calcul trebuie luat în considerare faptul că prin suprafața descoperită a cristalizorului se evaporă 0,8 % apă (din cantitatea totală de soluție).

Solubilitatea Na_3PO_4 la 25 °C este de 15,5 părți de sare anhidră la 100 părți apă. Căldura specifică medie a soluției în intervalul de temperatură

Scanned with OKEN Scanner

40—25 °C este egală cu 3,22 kJ/kg · grd sau 0,77 kcal/kg · grd, căldura latentă de cristalizare $q=139{,}84$ kJ/kg sau 33,4 kcal/kg. Apa de răcire intră în manta cu temperatura de 15 °C și se încălzește în cristalizor pînă la 20 °C.

Concentrația sării în soluția mamă (în părți de masă) este de :

$$a_2=\frac{15{,}5}{115{,}5}=0{,}134$$

Masa moleculară a Na_3PO_4 este egală cu 163,95, cea a $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 380,14, prin urmare :

$$K_m=\frac{163{,}95}{380{,}14}=0{,}43$$

1. Se determină cantitatea de soluție supusă cristalizării la productivitatea cerută. Pentru aceasta folosim ecuația (30) sub forma :

$$G_{sol}=\frac{G_{cr}(K_m-a_2)}{(a_1-a_2)+0{,}008\,a_2}=\frac{0{,}139\,(0{,}43-0{,}134)}{(0{,}23-0{,}134)+0{,}008\cdot 0{,}134}=0{,}43 \text{ kg/s (1 550 kg/h)}$$

2. Din ecuația bilanțului termic se calculează cantitatea de căldură preluată :

$$Q=0{,}43\cdot 3{,}22\,(40-25)+0{,}43\cdot 139{,}84-0{,}008\cdot 0{,}43\cdot 2417{,}63=31{,}89 \text{ kW},$$

în care 2 417,63 kJ/kg (577 kcal/kg) este căldura de vaporizare a apei la temperatura medie de (40+25) : 2=32,5 °C.

3. Mărimea lui Δt se determină din ecuația [38] :

$$\Delta t_{m\,lg}=\frac{\Delta t_l-\Delta t_f}{2{,}3\lg\frac{\Delta t_l}{\Delta t_f}}=\frac{(40-20)-(25-15)}{2{,}3\lg\frac{40-20}{25-15}}=14{,}5\ ^\circ\text{C}$$

4. Din ecuația (37) se determină suprafața de transfer termic :

$$F=\frac{Q}{K\Delta t_m}=\frac{31\,890}{105\cdot 14{,}5}=20{,}94 \text{ m}^2$$

5. La cristalizoarele cu șnec cu lățimea jgheabului de 600 mm, suprafața de transfer termic pe 1 m lungime de aparat reprezintă 0,9 m² [25]. În acest caz, lungimea necesară cristalizorului va fi :

$$L=\frac{20{,}94}{0{,}9}=23{,}2 \text{ m}.$$

Astfel, pentru a asigura productivitatea cerută, sînt necesare două cristalizoare cu șnec, fiecare de 12 m lungime, asamblate din patru secțiuni (a cîte 3 m).

6. Consumul de apă de răcire este :

$$G_a=\frac{Q}{c_2(t_{2f}-t_{2i})}=\frac{31\,890}{4\,190\,(20-15)}=1{,}52 \text{ kg/s (5 470 kg/h)}$$

în care 4 190 este căldura specifică a apei (J/kg · grd).

Scanned with OKEN Scanner

Turn de cristalizare

Turnul de cristalizare (fig. 81) reprezintă de asemenea un aparat cu răcire cu aer, constituit dintr-un turn-cuvă, descoperit, din lemn, a cărui înălțime poate ajunge pînă la 25—30 m, cu o arie a secțiunii de 20×20 m. Soluția fierbinte care se supune cristalizării se pulverizează în interiorul turnului cu ajutorul unor duze speciale 2. Trecînd prin turn, picăturile mărunte ale soluției se răcesc rapid datorită transferului de căldură și evaporării parțiale a dizolvantului de pe suprafața picăturilor. Cristalele formate împreună cu soluția mamă se colectează în partea inferioară a cuvei și prin curgere liberă sau cu ajutorul pompelor se trimit la filtrare, centrifugare sau sedimentare.

Productivitatea acestor cristalizoare-turn este foarte ridicată și în unele cazuri atinge cîteva sute de metri cubi de soluție pe oră.

Întrucît în aceste aparate soluția cristalizează „în zbor", în timpul plutirii picăturilor, posibilitatea de apariție a crustelor este exclusă.

Dezavantajul principal al cristalizoarelor turn îl constituie formarea unui produs cristalin deosebit de fin datorită vitezei mari de răcire a fiecărei picături. Prin aceasta se și explică utilizarea lor foarte limitată [26, 27].

Cristalizor cu strat fluidizat

Un loc important îl ocupă cristalizoarele cu strat fluidizat destinate obținerii unuí produs cu cristale mari și omogen în ce privește dimensiunile. Aceste tipuri de aparate sînt cunoscute în practica mondială sub denumirea de „Oslo" sau „Kristal". Particularitatea lor constă în posibilitatea de reglare a dimensiunii cristalelor ce se obțin, pe seama variației unor parametri tehnologici.

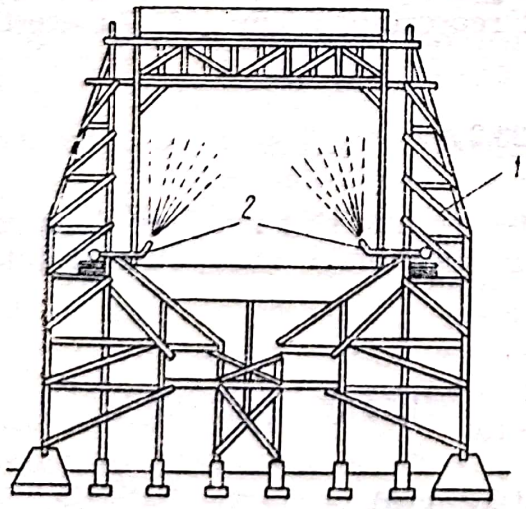


Fig. 81. Turn de cristalizare :
1 — cameră ; *2* — duze de pulverizare.

Scanned with OKEN Scanner

În ultimele două decenii cristalizoarele cu strat fluidizat au căpătat o răspîndire tot mai largă. Informaţiile despre funcţionarea lor au un caracter extrem de contradictoriu [28, 31], de aceea noi am efectuat cercetări speciale [32, 34] pentru studierea legilor de cristalizare în strat fluidizat. Întrucît în literatura sovietică există doar informaţii cu totul generale despre aceste aparate, se prezintă în continuare descrierea amănunţită a construcţiei lor, a particularităţilor de exploatare şi a modului de calcul.

Cristalizorul cu strat fluidizat, reprezentat schematic în figura 82, constă din corpul *1*, pompa de circulaţie *15* şi schimbătorul de căldură *10*, legate între ele într-un circuit închis prin conductele *2*, *4*. Pentru îmbunătăţirea condiţiilor de cristalizare şi reglarea dimensiunii cristalelor aparatul are şi o pompă suplimentară *12* (pentru recircularea apei de răcire) şi un decantor pentru săruri mărunte *5*.

Soluţia concentrată fierbinte se introduce continuu prin racordul *16* în conducta de aspiraţie *2* şi aici se amestecă cu soluţia mamă recirculată prin circuitul închis, a cărei cantitate întrece de zeci şi sute de ori cantitatea de soluţie proaspătă introdusă. Datorită acestui

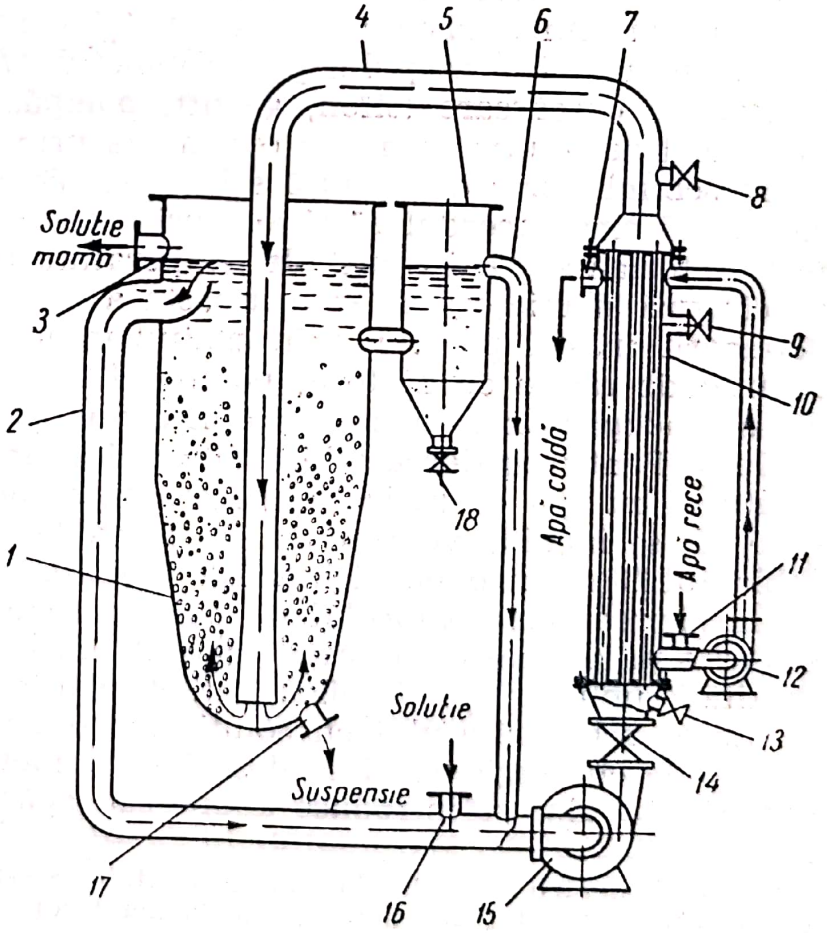


Fig. 82. Cristalizor-răcitor cu strat fluidizat de cristale :

1 — corpul aparatului ; *2,4* — conducte de circulaţie ; *3* — racord pentru scurgerea soluţiei mame; *5* — decantor pentru sarea măruntă ; *6* — ţeavă de preaplin din decantor ; *7,11* — racorduri pentru intrarea şi ieşirea apei de răcire; *8, 9, 13* — robineţi ; *10* — schimbător de căldură tubular; *12* — pompă pentru recircularea apei de răcire ; *14* — ventil ; *15* — pompă de recirculare ; *16* — racord pentru alimentarea cu soluţie ; *17* — ştuţ pentru evacuarea suspensiei ; *18* — racord pentru evacuarea sării mărunte.

Scanned with OKEN Scanner

fapt creşterea temperaturii şi concentraţiei soluţiei după amestecare este neînsemnată şi soluţia practic rămîne saturată. Trecînd apoi prin ţevile schimbătorului de căldură *10*, soluţia se răceşte, obţinînd o suprasaturaţie foarte mică (de regulă cel mult 1—3 kg/m^3).

Soluţia suprasaturată trece prin conducta *4* în partea inferioară a corpului cristalizorului şi se ridică cu fluxul ascendent, menţinînd cristalele în creştere în stare fluidizată. Viteza liniară a soluţiei în aparat este în general de 1—2 cm/s şi se reglează cu ajutorul ventilului *14* în aşa fel încît cristalele să nu se depună pe fund şi să nu se antreneze în circuit.

Pe măsura trecerii soluţiei prin stratul fluidizat, suprasaturaţia dispare datorită depunerii substanţei pe cristalele în creştere. Din partea superioară a cuvei soluţia mamă este din nou aspirată în conducta *2* şi operaţia se repetă.

Astfel, principiul de funcţionare a cristalizorului se bazează pe menţinerea în sistem a unei suprasaturaţii extrem de mici, la care viteza de formare a germenilor este redusă, iar principala masă de substanţă se depune pe suprafaţa cristalelor existente, asigurînd creşterea lor pînă la dimensiunea cerută.

Produsul finit cristalin se evacuează continuu sau periodic din partea inferioară a corpului prin robinetul *17* sau printr-un alt dispozitiv de descărcare (sifon, gazlift, pompă, colector de sare etc.). Surplusul de soluţie mamă se evacuează prin racordul de preaplin *3*.

În schimbătorul de căldură soluţia se răceşte cu apă (sau cu solă) care intră prin racordul *11* şi iese prin racordul 7. Pentru distribuţia mai uniformă a gradientului de temperatură pe suprafaţa de transfer de căldură şi micşorarea prin aceasta a suprasaturaţiilor locale şi a depunerii crustei pe ţevi, prin spaţiul intertubular circulă continuu agentul de răcire cu ajutorul pompei *12*. Dacă crustele totuşi apar, ele se îndepărtează spălînd sau încălzind periodic schimbătorul de căldură. Pentru spălarea schimbătorului se întrerupe alimentarea cu soluţie şi cu apă de răcire a aparatului, se opreşte pompa de circulaţie *15*, se închide ventilul *14*, se deschide robinetul *8* şi apoi prin robinetul *13* se introduce lichidul de spălare.

Încălzirea schimbătorului de căldură este mai avantajoasă decît spălarea prin aceea că nu este legată de introducerea în sistem a unei cantităţi suplimentare de dizolvant. Pentru încălzire se întrerupe alimentarea schimbătorului cu soluţie şi cu apă de răcire, se opreşte pompa de circulaţie *15* şi se deschide robinetul *9*, prin care în spaţiul intertubular se introduce abur * sau apă fierbinte. Prin alimen-

---

* Dacă pentru încălzire se foloseşte abur, acesta poate fi întrodus şi în ţevile schimbătorului de căldură, dar în acest fel soluţia se diluează puţin.

Scanned with OKEN Scanner

tarea cu apă se exclude posibilitatea fierberii soluției în țevi. Ridicînd temperatura numai în schimbătorul de căldură crustele formate pe pereți se dizolvă, iar cristalele din corpul cristalizorului rămîn neschimbate.

Calitatea produsului obținut și stabilitatea funcționării aparatului depind în mare măsură de alegerea corectă a parametrilor tehnologici : productivitatea în sare G_{cr} (kg/s), masa cristalelor în stratul fluidizat M_s (kg), viteza de deplasare volumetrică V (m^3/s) și viteza liniară w (m/s) a soluției în corpul cristalizorului. De raportul acestor mărimi depinde suprasaturația, a cărei valoare determină atît dimensiunea cristalelor ce se obțin, cît și viteza de formare a crustelor.

Se înțelege că suprasaturația soluției în diferite părți ale cristalizorului nu este aceeași. Dacă nu se ia în considerare subrăcirea locală în apropierea suprafeței de transfer termic, atunci suprasaturația maximă π_1 (kg/m^3) o are soluția care iese din schimbătorul de căldură. Trecînd apoi prin stratul de cristale, ea pierde o parte însemnată din suprasaturație și iese din corpul cristalizorului cu o suprasaturație remanentă π_2, care constituie 5—10% din mărimea lui π_1 [29]. La amestecarea soluției recirculate cu soluție proaspătă suprasaturația aproape nu se modifică deoarece în același timp cu creșterea concentrației soluției recirculate se ridică și temperatura ei.

În condiții ideale (fără agitarea longitudinală a suspensiei), variația suprasaturației pe înălțimea stratului fluidizat urmează o curbă logaritmică. În procesul real, agitarea longitudinală este însă considerabilă [35, 36] și aceasta favorizează egalarea suprasaturației pe întregul strat. De aceea, suprasaturația medie a soluției în strat π_m este mult mai mică decît cea maximă π_1 și se apropie de suprasaturația remanentă π_2

Măsurarea exactă sau calculul suprasaturației reale din cristalizorul în funcțiune sînt extrem de dificile, de aceea pentru caracterizarea funcționării aparatului se adoptă suprasaturația convențională :

$$\pi = \frac{G_{cr}}{V} \qquad (40)$$

care reprezintă randamentul sării pe unitatea de volum de soluție recirculată. La o eliminare suficient de avansată a suprasaturației în strat aceasta este aproximativ egală cu π_1 respectiv $\pi \approx \pi_1$.

Pentru a asigura funcționarea continuă a cristalizorului și pentru a obține cristale suficient de mari este necesar ca valoarea suprasaturației π să fie ceva sub limita de metastabilitate (după terminologia lui Oswald) pentru a preveni formarea centrelor de cristalizare în volumul soluției.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea maximă admisibilă a lui π pentru fiecare sare se determină pe cale experimentală. În funcție de natura substanței dizolvate aceasta poate varia de la 0,5 la 4,0 kg/m³. Cunoscînd suprasaturația convențională π și productivitatea cristalizorului în sare G_{cr}, din ecuația (40) se poate calcula ușor debitul necesar de soluție recirculată V.

Dacă suprasaturația maximă nu depășește valoarea admisibilă, atunci formarea germenilor cristalini are loc mai ales în stratul fluidizat (datorită prezenței unei suprafețe cristaline) și este determinată de suprasaturația medie π_m Tot această mărime a suprasaturației determină și viteza de creștere a cristalelor. În cazul creșterii valorii lui π_m, viteza de formare a centrelor de cristalizare crește mai mult decît viteza lor de creștere (v. fig. 58) și, prin urmare, dimensiunea cristalelor ce se obține se micșorează.

Mărimea π_m este direct proporțională cu productivitatea cristalizorului în sare, G_{cr}, și invers proporțională cu suprafața cristalelor în creștere, care depinde de masa cristalelor în strat M_s. De aceea, mărimea productivității la o masă constantă a stratului, duce la micșorarea dimensiunii medii a cristalelor d_m (fig. 83, *b*), iar mărirea masei stratului, la o productivitate constantă, duce la creșterea dimensiunii produsului (fig. 83, *a*).

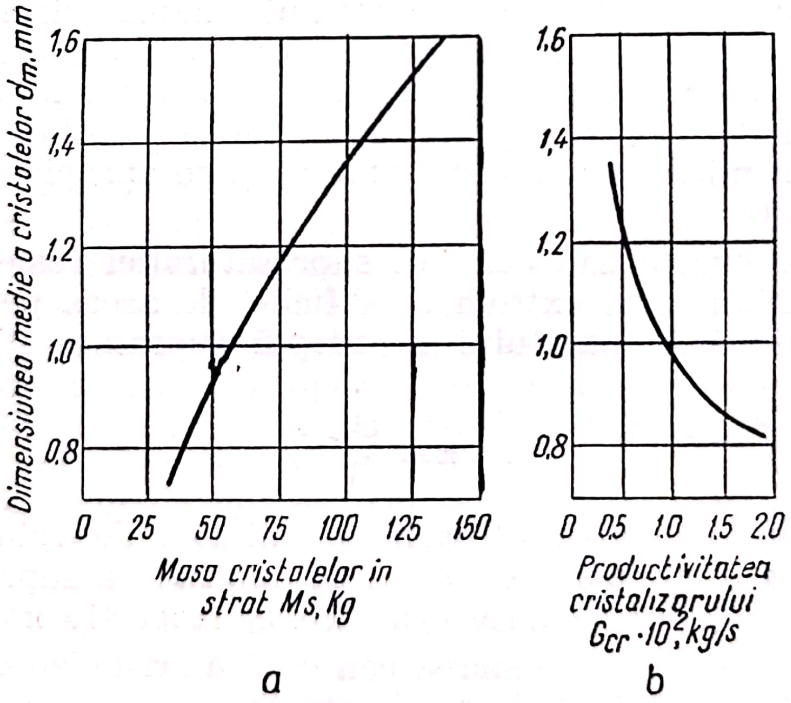


Fig. 83. Dimensiunea medie a cristalelor de $NaNO_3$ d_m (în mm) în funcție de masa lor în strat M_s (*a*) și de productivitatea cristalizorului în sare G_{cr} (*b*).

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît raportul masei de cristale din strat M_s față de productivitate nu este altceva decît durata de ședere a sării în aparat, rezultă de aici că dimensiunea cristalelor crește cu prelungirea duratei de ședere. Aceasta, bineînțeles se petrece doar în cazul în care în aparat nu există surse străine de formare a germenilor (zone labile cu suprasaturație locală a soluției, cu eroziunea accentuată a cristalelor etc.). Este de asemenea necesar ca cristalele să nu ajungă în conducta de recirculare, deoarece în acest caz germenii se vor forma mai ales în schimbătorul de căldură.

Cantitatea de cristale formate în aparat și, prin urmare, dimensiunea lor medie în produs, depind și de volumul soluției în stratul fluidizat, care este proporțional cu porozitatea lui ε.

Dependența dimensiunii medii a cristalelor d_m (în mm) de principalele mărimi tehnologice poate fi exprimată în cazul general [37] cu următoarea ecuație semiempirică :

$$d_m = K\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{3+p}} \cdot \left(\frac{M_s}{G_{cr}}\right)^{\frac{p-1}{3+p}} \qquad (41)$$

în care K și p sînt constante care depind de natura substanței supuse cristalizării și de temperatura de cristalizare și se determină pe cale experimentală. Astfel, pentru azotatul de sodiu, la 30 °C, $K=0{,}028$ mm/s$^{0{,}41}$, $p=3{,}8$.

Dimensiunea cristalelor ce se obțin se poate regla prin îndepărtarea parțială a cristalelor mărunte ceea ce este echivalent cu micșorarea vitezei de formare a centrelor de cristalizare. În acest scop, cristalele cele mai fine din zona superioară a stratului fluidizat se evacuează împreună cu soluția în decantorul 5 (v. fig. 82), de unde soluția decantată prin conducta *4* se întoarce în circuit, iar precipitatul cristalin fin se evacuează prin racordul *18* ca produs secundar sau se trimite la dizolvare.

Viteza liniară de deplasare a soluției în corpul aparatului exercită o influență relativ redusă asupra dimensiunilor cristalelor ce se obțin. Aceasta se explică prin faptul că ea este limitată, pe de o parte, de sedimentarea cristalelor mari, iar pe de altă parte, de antrenarea particulelor mărunte și, prin urmare, poate varia în limite înguste. În condițiile unei mișcări puternic turbulente, care caracterizează cristalizoarele de acest tip, o asemenea variație neînsemnată a vitezei nu se reflectă în dimensiunea cristalelor. Ea influențează valoarea lui d_m doar indirect, în urma schimbării porozității stratului, ε. Alegerea corectă a vitezei liniare w este încă foarte importantă din punctul de

Scanned with OKEN Scanner

vedere al pseudofluidității uniforme a stratului de cristale și a menținerii porozității stratului în limitele necesare.

Măsurarea porozității și a compoziției granulometrice a cristalelor în diferite puncte ale aparatului au arătat [34] că pe înălțimea stratului fluidizat sînt două zone, separate printr-o graniță mai mult sau mai puțin netă *.Dimensiunea medie a particulelor și concentrația fazei solide în zona inferioară, care constituie 60—80% din masa totală a cristalelor din aparat, sînt de odată și jumătate pînă la două ori mai mari decît în zona superioară ; însă în limitele fiecărei zone aceste mărimi practic sînt identice la orice înălțime. O oarecare clasificare, puțin perfectă a cristalelor după mărimea lor, în interiorul fiecărei zone, se observă doar la o viteză de deplasare relativ redusă a soluției. Separarea stratului fluidizat în cele două zone indicate se explică după cît se pare, prin gradul diferit de turbulență a soluției ; în partea inferioară turbulența este mai mare datorită vitezei ridicate a soluției la ieșirea din tubul central.

Porozitatea ε în cele două zone ale stratului fluidizat se stabilește în strictă concordanță cu dimensiunea medie a particulelor d_m (în m) și cu viteza soluției w (în m/s). Dacă secțiunea aparatului variază pe înălțime, atunci în calitate de viteză determinantă w trebuie aleasă viteza liniară minimă în limitele zonei, în care porozitatea poate fi considerată constantă. Dependența dintre mărimile ε, d_m și w se exprimă sub forma funcției :

$$\mathrm{Re} = f(\mathrm{Ar}) \qquad (42)$$

în care :

$\mathrm{Re} = \frac{w d_m \rho}{\mu \varepsilon} = \frac{w d_m}{\nu \varepsilon}$ este criteriul lui Reynolds ;

$\mathrm{Ar} = \frac{d_m^3 g}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_{cr} - \rho}{\rho}$ — criteriul lui Arhimede ;

ν — viscozitatea cinematică a soluției, m^2/s ;

ρ_{cr}, ρ — densitatea cristalelor, respectiv a soluției, kg/m^3 ;

g — accelerația gravitației, m/s^2.

Curba experimentală, prezentată în figura 84, care reprezintă funcția (42), permite să se calculeze viteza necesară a soluției pentru realizarea stratului fluidizat cu o porozitate dată ε, dacă se cunoaște densitatea și dimensiunea medie a cristalelor, precum și proprietățile fizice ale soluției.

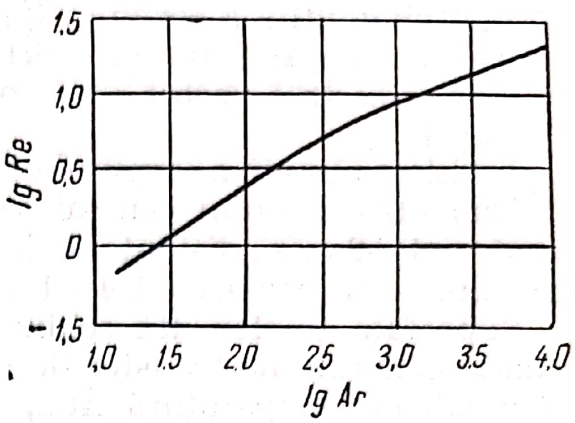
La proiectarea cristalizorului mărimea ε se alege de cel puțin 0,65—0,70, deoarece la alte valori ale ei o parte din cristale se poate sedimenta. Cea mai bună agitare are loc la $\varepsilon = 0{,}75$ [38].

---

* În ecuația (41) valorile M_s și ε se referă la zona inferioară din strat.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 84. Diagramă pentru calculul vitezei de pseudofluidizare.



Dimensiunile cristalizorului se calculează în următoarea ordine. După productivitatea dată G_{cr} şi suprasaturaţa convenţională π, din ecuaţia (40) se calculează debitul volumetric al soluţiei recirculate V. Cu valoarea dată a dimensiuninii medii a cristalelor în produs d_m şi cu mărimile cunoscute ν, ρ, ρ_{cr} se determină criteriul Arhimede, iar apoi din diagramă (v. fig. 84) se determină criteriul Reynolds, din care se calculează viteza liniară a soluţiei w la ieşire din zona inferioară a stratului, necesară pentru menţinerea porozităţii date ε.

Aria secţiunii transversale a aparatului f (în m^2) se determină din relaţia :

$$f = \frac{V}{w}$$

După aceea din ecuaţia (41) se calculează masa cristalelor, iar apoi volumul părţii inferioare a stratului V_s (în m^3).

$$V_s = \frac{M_s}{\rho_{cr}(1-\varepsilon)}$$

Profilul părţii inferioare a corpului cristalizorului se calculează ca o parabolă * care corespunde ecuaţiei :

$$h = \frac{\pi V_s}{2f^2} D^2$$

în care D este diametrul paraboloidului (în m), corespunzător înălţimii h (în m).

Înălţimea părţii inferioare a corpului h_1 este egală cu :

$$h_1 = \frac{2V_s}{f}$$

* Practic corpul se execută din cîteva trunchiuri de con, înscrise în paraboloidul calculat.

Înălțimea utilă a corpului (pînă la scurgerea în conducta de recirculare) h_u, în cazul în care forma lui este parabolică, poate fi luată $h_u = 2\,h_1$, iar dacă partea superioară a corpului are o formă cilindrică, $h_u = 2{,}5\,h_1$.

Înălțimea totală a corpului este $H = h_u + 1$ m.

Diametrul tubului central se alege astfel ca viteza liniară să fie egală cu 1—2 m/s ; distanța de la capătul tubului pînă la fundul cristalizorului se ia egală cu 1/4—1/2 din diametru.

Suprafața țevilor din schimbătorul de căldură se determină din ecuația generală de transfer de căldură (37), în care valoarea diferenței medii de temperatură Δt_m, depinde de capacitatea substanței de a forma cruste și este de obicei de cel mult 2—7 °C.

Numărul și lungimea țevilor, numărul de treceri al schimbătorului de căldură se aleg în funcție de mărimea suprafeței de transfer termic, de viteza de curgere a soluției în țevi adoptată, și de debitul ei volumetric.

Exemplu de calcul. Se consideră cristalizorul cu strat fluidizat de la fabricarea azotatului de sodiu (cristale mari) cu dimensiunea medie a granulei $d_m = 1{,}5$ mm. Productivitatea cristalizorului $G_{cr} = 0{,}28$ kg/s, sau circa 1 000 kg/h la o suprasaturație convențională $\pi = 1{,}7$ kg/m³. Temperatura de cristalizare este 30 °C, densitatea soluției mame $\rho = 1\,400$ kg/m³, iar viscozitatea ei $\nu = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ m²/s. Densitatea cristalelor de $NaNO_3$ $\rho_{cr} = 2\,260$ kg/m³. Constantele experimentale din ecuația (41) sînt $K = 0{,}028$ mm/s$^{0{,}41}$ și $p = 3{,}8$.

1. Determinăm debitul soluției recirculate :

$$V = \frac{G_{cr}}{\pi} = \frac{0{,}28}{1{,}7} = 0{,}165 \text{ m}^3/\text{s} = 593 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Pentru realizarea circulației alegem pompa axială cu un debit de 0,167 m³/s sau 600 m³/h.

2. Viteza liniară a soluției, w, la ieșirea din zona inferioară a stratului se calculează pentru valoarea optimă a porozității $\varepsilon = 0{,}75$.

Determinăm criteriul lui Arhimede :

$$\text{Ar} = \frac{d_m^3 g}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_{cr} - \rho}{\rho} = \frac{(1{,}5 \cdot 10^{-3})^3 9{,}81}{(1{,}7 \cdot 10^{-6})^2} \cdot \frac{2\,260 - 1\,400}{1\,400} = 3\,375$$

Din figura 84 pentru $\lg \text{Ar} = 3{,}528$ determinăm $\lg \text{Re} = 1{,}216$ (Re = 16,5) și, prin urmare, mărimea lui w este :

$$w = \frac{\text{Re}\,\nu}{d_m}\varepsilon = \frac{16{,}5 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-6}}{1{,}5 \cdot 10^{-3}} 0{,}75 = 1{,}87 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}.$$

3. Aria secțiunii transversale a aparatului la ieșirea soluției din zona inferioară a stratului va fi :

$$f = \frac{V}{w} = \frac{0{,}167}{1{,}87 \cdot 10^{-2}} = 8{,}9 \text{ m}^2.$$

Scanned with OKEN Scanner

4. Masa cristalelor în strat, M_s, poate fi determinată din ecuația (41):

$$1{,}5 = 0{,}028 \left(\frac{1-0{,}75}{0{,}75}\right)^{\frac{1}{3+3{,}8}} \left(\frac{M_s}{0{,}28}\right)^{\frac{3{,}8-1}{3+3{,}8}}$$

de unde $M_s = 7\,000$ kg.

5. Volumul părții inferioare a stratului este:

$$V_s = \frac{M_s}{\rho_{cr}(1-\varepsilon)} = \frac{7\,000}{2\,260(1-0{,}75)} = 12{,}4 \text{ m}^3$$

6. Ecuația profilului corpului cristalizorului este:

$$h = \frac{\pi V_s}{2f^2} D^2 = \frac{\pi\, 12{,}4}{2 \cdot 8{,}9^2} D^2 = 0{,}22\, D^2$$

7. Înălțimea părții inferioare a corpului cristalizorului este:

$$h_1 = \frac{2\, V_s}{f} - \frac{2 \cdot 12{,}4}{8{,}9} = 2{,}8 \text{ m}$$

8. Înălțimea utilă a corpului (adoptăm forma cilindrică pentru partea superioară) este:

$$h_u = 2{,}5\, h_1 = 2{,}5 \cdot 2{,}8 = 7{,}0 \text{ m}$$

9. Înălțimea totală a corpului:

$$H = h_u + 1 = 7{,}0 + 1 = 8{,}0 \text{ m}$$

10. Diametrul părții cilindrice a corpului:

$$D_{cil} = \sqrt{\frac{4f}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 8{,}9}{\pi}} = 3{,}36 \text{ m.}$$

Calculul celorlalte elemente ale cristalizorului nu pune probleme.

Cristalizor rotativ

Au fost examinate pînă acum tipuri de aparate în care s-au prevăzut dispozitive sau măsuri speciale pentru prevenirea depunerilor pe pereți. Există însă un cristalizor al cărui principiu de funcționare se bazează tocmai pe utilizarea incrustării suprafeței de transfer termic. Acest aparat este cristalizorul rotativ (fig. 85), care constă dintr-un tambur metalic *1* cu pereți dubli, parțial scufundat în cuva *2* și răcit din interior cu apă. Apa se introduce în cristalizor printr-un dispozitiv de distribuție fixat în axul arborelui și se evacuează prin celălalt capăt al axului. Tamburul se rotește cu o viteză redusă, care depinde de proprietățile substanței ce cristalizează și de obicei este de 0,4—2,0 rad/s (3,5—19 rot/min).

Scanned with OKEN Scanner

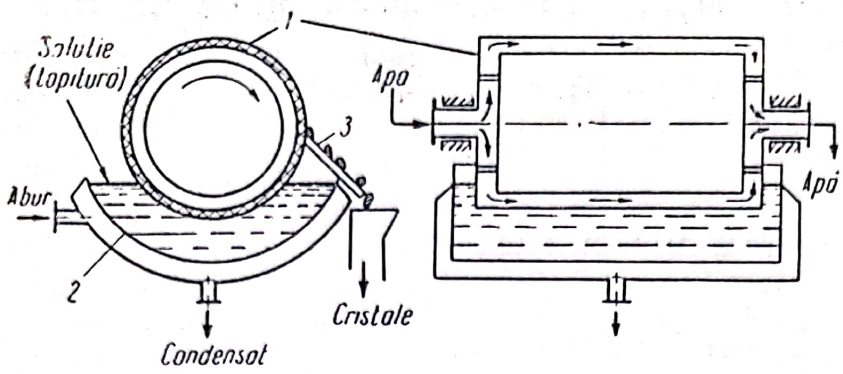


Fig. 85. Cristalizor rotativ cu cuvă :
1 — tambur cu pereți dubli; *2* — cuvă cu manta pentru încălzire cu abur; *3* — cuțit.

În cuvă se introduce continuu soluția fierbinte și prin scufundarea tamburului în soluție pe suprafața lui rece se formează și cresc cruste de sare. Prin rotire, această parte a suprafeței tamburului iese din cuvă și ajunge sub cuțitul *3*, montat paralel cu generatoarea tamburului. Cuțitul descarcă (taie) de pe suprafață cristalele depuse. Pentru a preveni cristalizarea sării în cuvă, pereții ei se încălzesc cu abur.

Aparatele de acest tip sînt în special eficiente la cristalizarea sărurilor care formează incrustații. Pe lîngă aceasta, utilizarea lor este indicată în cazul soluțiilor vîscoase și a topiturilor, cînd cantitatea remanentă de soluție mamă este mică în comparație cu randamentul produsului cristalin. Astfel, ele se folosesc larg în fabricația azotatului de amoniu, azotatului de calciu, sodei caustice, coloranților de anilină etc.

Productivitatea cristalizorului rotativ depinde de lungimea tamburului, de gradul lui de scufundare în soluție și de viteza de rotație. O influență mare exercită asupra productivității aparatului și proprietățile lichidului care cristalizează, temperatura lui și cea a apei de răcire.

Suprafața de răcire a cristalizorului rotativ este de 2—12 m^2. Coeficientul de transfer de căldură are în medie valoarea 350 $W/m^2 \cdot grd$ sau 300 $kcal/m^2 \cdot h \cdot grd$. La cristalizarea azotatului de amoniu, de exemplu, aparatul cu suprafața de transfer termic de 4 m^2 ($D = 0{,}85$ m, $L = 1{,}5$ m) la o adîncime de scufundare în cuvă de 0,12 m și o turație de 2 rad/s (19 rot/min) asigură o productivitate de 1,25 kg/s (4 500 kg/h).

În unele tipuri de cristalizoare rotative cuva este eliminată, iar alimentarea lichidului de cristalizare se face de sus direct pe tambur, printr-un jgheab de distribuție. Un asemenea cristalizor este prezentat schematic în figura 86. Din jgheabul de alimentare *1* topitura curge pe suprafața tamburului răcit *2*, unde se răcește și cristalizează în timpul cînd tamburul efectuează aproximativ 3/4 de rotație. Apoi, prin rotirea tamburului în continuare, stratul de cristale se îndepărtează cu cuțitul *3* și după aceea se transportă cu șnecul *4*. În asemenea tipuri

Scanned with OKEN Scanner

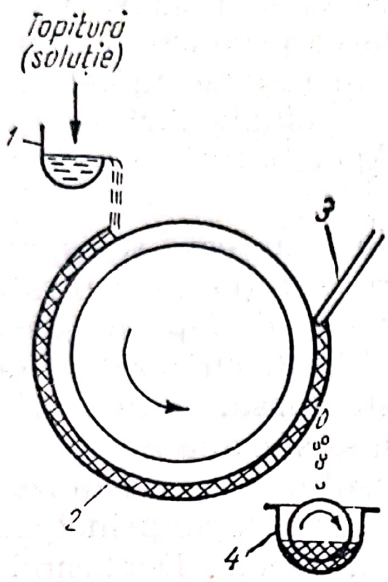


Fig. 86. Cristalizor rotativ cu alimentarea direct pe tambur:
1 — jgheab de alimentare; *2* — tambur; *3* — cuțit; *4* — șnec.

de cristalizoare se obțin de obicei solzi de sodă caustică și hidroxid de potasiu.

În ultimii ani, în Institutul de cercetări pentru chimie și construcții de mașini din Ucraina s-au elaborat cristalizoare rotative la care suprafața tamburului este prevăzută cu nervuri pentru cristalizarea naftalinei, caprolactamei, fosfatului trisodic și a altor produse. Aceste aparate, la aceleași gabarite au o productivitate de 2,5—3 ori mai mare decît cristalizoarele cu suprafața tambururilor netedă. Ele însă au o construcție mai complicată.

Produsul obținut în cristalizoarele rotative au un aspect specific, deoarece la tăierea precipitatului cu cuțitul, acesta se fărămițează și particulele individuale capătă forma unor solzi. Produsul este de obicei impurificat deoarece conține o parte considerabilă, uneori chiar întreaga soluție mamă.

Din același motiv o cantitate mare de impurități conțin produs topit care se obține la cristalizarea sărurilor ce formează cristalohidrați (de exemplu $Na_2S \cdot 9H_2O$, $Na_2CrO_7 \cdot 2H_2O$ și altele). Pentru cristalohidrați, după cum s-a mai arătat numărul de molecule de apă care se asociază la o moleculă de sare poate fi diferit și se micșorează cu creșterea temperaturii.

Cristalizarea acestor substanțe se efectuează uneori prin evaporarea soluției pînă la concentrația la care, pentru fiecare moleculă de sare, rămîne un număr de molecule de apă egal sau chiar mai mic decît în cristalohidrat. Aceste soluții, la evaporare, adică în domeniul temperaturilor înalte, nu cristalizează încă, dar la răcirea lor ulterioară, după scurgerea din evaporatoare, ele cristalizează sub forma unei mase sticloase continue de cristalohidrat înghețat. Această metodă de cristalizare se numește *producerea sărurilor în stare topită*.

Scanned with OKEN Scanner

Efectuînd cristalizarea prin această metodă se uşurează în mod considerabil preambalarea şi ambalarea produsului finit, a cărui soluţie fierbinte concentrată se toarnă în butoaie metalice sau de lemn, în care aceasta se şi cristalizează — „îngheaţă“ — sub forma unei mase compacte de cristalohidrat. Apoi butoaiele se astupă şi se trimit la consumator.

La cristalizarea sulfatului de aluminiu, care se separă cu optsprezece molecule de apă de cristalizare, soluţia concentrată fierbinte se toarnă pe o masă de cristalizare care este de fapt un jgheab plat dreptunghiular, cu o arie de circa 25—35 m^2, cu borduri de 0,25—0,5 m înălţime. În urma răcirii pe această masă, soluţia cristalizează sub forma unei mase continue, care apoi se sfărîmă în bucăţi de 15—20 kg. Pentru uşurarea descărcării produsului din cristalizor se folosesc maşini cu funcţionare automate *, a căror parte principală este un lanţ lamelar dublu, prevăzut cu cuţite şi greble. Deplasîndu-se continuu în direcţia transversală faţă de cristalizor, maşina taie strat după strat din cristalohidratul întărit (bucata cea mai mare este de 8 kg) şi cu ajutorul greblelor le aruncă pe un transportor cu bandă, amplasat în lungul platformei de cristalizare. Cînd se utilizează asemenea maşini, în platforma de cristalizare se prevăd trei borduri rabatabile : două longitudinale şi una frontală, care după terminarea cristalizării se deschid pentru descărcarea produsului.

La această metodă de cristalizare cu producerea sării în stare topită, nu este rezolvată problema purificării substanţei, deoarece toate impurităţile conţinute în soluţia mamă rămîn în produs. Dintre neajunsurile acestei metode din punct de vedere al utilizării ulterioare a produsului face parte de asemenea şi necesitatea sfărîmării blocurilor monolite de cristalohidrat, ceea ce cere un consum de muncă manuală şi este însoţit de operaţii, la efectuarea cărora cu greu se pot păstra condiţiile tehnico-sanitare normale. Datorită acestui fapt metoda obţinerii sărurilor în stare topită se foloseşte din ce în ce mai rar. Ea este înlocuită prin granulare-cristalizare cu obţinerea produsului pulverulent — sau prin cristalizare pe valţuri cu obţinerea produsului solzificat.

Alte tipuri de cristalizoare

În cele ce urmează se mai descriu cîteva construcţii de aparate pentru cristalizarea izohidrică care sînt mai puţin tipizate, dar reprezintă, după părerea noastră, un anumit interes.

---

* *Ivanov K. V.*, Him. prom. Nr. 1, 48 (1955).

Scanned with OKEN Scanner

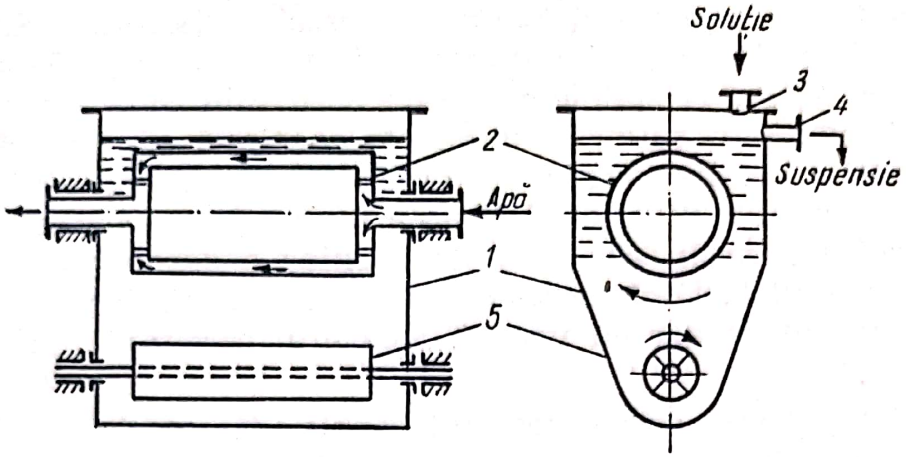


Fig. 87. Cristalizor cu cilindru rotativ scufundat :
1 — corpul aparatului; *2* — tambur cu pereți dubli; *3*, *4* — racorduri pentru intrarea și ieșirea soluției; *5* — agitator cu palete.

Cristalizorul cu cilindru rotativ scufundat [39] elaborat cu cîțiva ani în urmă de firma „Zahn" (R.F.G.) (fig. 87) este o cadă dreptunghiulară *1* cu fundul în formă de cuvă în care este amplasat tamburul *2* cu pereți dubli, răcit din interior cu apă sau cu solă. Tamburul, scufundat complet în soluția care cristalizează, se rotește sprijinindu-se pe fusuri inelare prin care se introduce și se evacuează mediul de răcire. Soluția fierbinte se introduce în aparat în mod continuu prin racordul *3*, iar soluția mamă cu cristalele formate se descarcă prin racordul *4*.

Pentru intensificarea agitării soluției la partea inferioară a aparatului este amplasat agitatorul cu palete *5* care se învîrtește în sens contrar față de tambur. Agitarea intensă a soluției, combinată cu polizarea suprafețelor exterioare ale tamburului împiedică formarea crustelor. Dimensiunea cristalelor se poate regla într-un anumit interval, variind concentrația, temperatura și viteza de alimentare a soluției, precum și temperatura mediului de răcire.

Lipsa unor date tehnice de amănunt nu ne permite să apreciem acest aparat sub toate aspectele. Judecînd însă după descriere, acesta are o construcție destul de simplă și se evidențiază printr-un consum redus de energie.

Cristalizorul cu barbotare pentru obținerea produselor cu cristale mari este brevetat în R.F.G. [40]. Acesta constă (fig. 88) din corpul *3*, tubul central *4* și țeava de dirijare *5* pentru aer care se insuflă în aparat prin racordul *8* și trece prin duza de distribuție *6*. Soluția fierbinte se introduce în cristalizor prin racordul *9* și, venind în contact cu aerul rece în tubul *4*, cristalizează datorită răcirii și evaporării parțiale a dizolvantului. Aerul barbotat cre-

Scanned with OKEN Scanner

ează o circulație a suspensiei în tubul central. Cristalele mari se sedimentează sub acțiunea forței gravitației și se evacuează din aparat prin racordul 7, iar cristalele mărunte sînt din nou antrenate de soluția recirculată în tubul *4*, unde ele continuă să crească, mărindu-și dimensiunile. În soluția aflată în spațiul inelar dintre corpul aparatului și tubul central cristalizarea nu are loc, deoarece aici intră soluția fierbinte, iar în caz de nevoie chiar o oarecare cantitate de apă prin racordul *2*. Din partea superioară a tubului central se evacuează amestecul de aer cu vapori. Aparatul comunică cu atmosfera prin știutul *1*.

Avantajele acestui cristalizor sînt construcția sa simplă, lipsa oricăror părți în mișcare și a suprafețelor de transfer termic, pe care ar fi posibilă depunerea sării. Dezavantajul lui principal este însă, după cum se poate aprecia pe baza datelor din literatură [14], incrustarea rapidă cu sare a dispozitivului de distribuție *6*, prin care se insuflă aerul. În cazul rezolvării pozitive a acestei probleme, cristalizoarele cu barbotare pot deveni aparate larg utilizate în viitor.

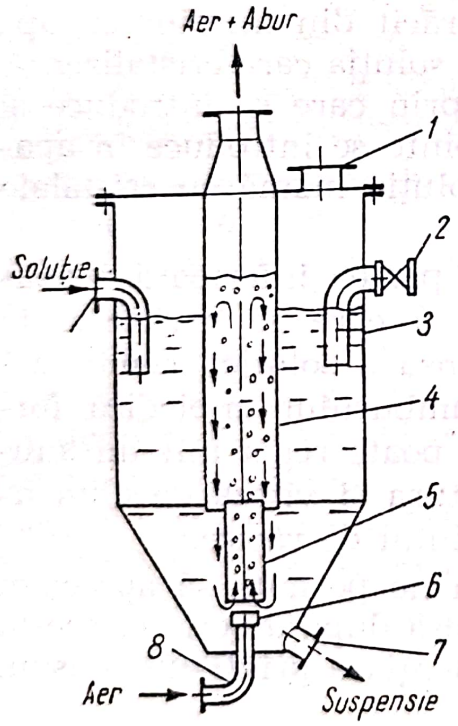


Fig. 88. Cristalizor cu barbotare :

1 — știuț de aerisire ; *2* — racord pentru alimentarea cu apă; *3* — corpul aparatului; *4* — tub central; *5* — țeava de distribuție; *6* — duză de distribuție; *7* — racord pentru evacuarea suspensiei; *8* — racord pentru introducerea aerului; *9* — racord pentru alimentarea cu soluție.

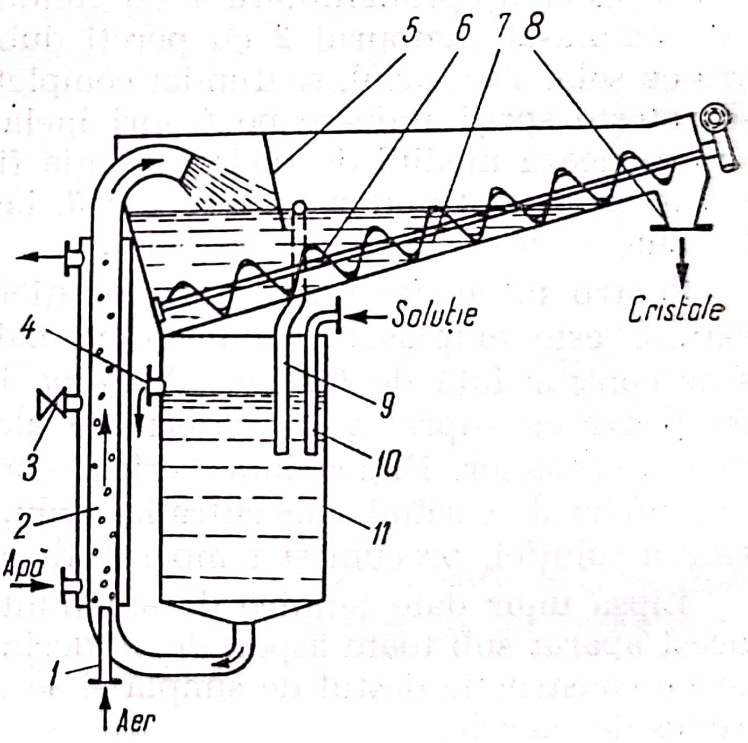


Fig. 89. Cristalizor cu dispozitiv de clasificare a cristalelor :

1 — racord pentru intrarea aerului ; *2* — tub de circulație (schimbător de căldură) cu manta de răcire cu apă; *3* — racord la abur; *4* — racord pentru evacuarea soluției mame ; *5* — șicană ; *6* — șnec ; *7* — dispozitiv de clasifcare ; *8* — pîlnie de descărcare ; *9*— țeavă de scurgere ; *10* — racord pentru alimentarea cu soluție ; *11* — vas cilindric.

Cristalizorul cu dispozitiv de clasificare a cristalelor (fig. 89) conform brevetului polonez [42] serveşte la obţinerea unui produs relativ omogen ca dimensiune. Aparatul constă dintr-un vas cilindric *11*, schimbătorul de căldură *2* şi dispozitivul de clasificare 7. Soluţia fierbinte, prin racordul *10*, intră în vasul *11*, în care se amestecă cu soluţia mamă recirculată şi trece mai departe în răcitorul *2*, executat sub forma unui tub cu manta de răcire cu apă. Soluţia circulă prin schimbătorul de căldură care funcţionează după principiul gaz-liftului ; în acesta prin racordul *1* se suflă aer rece care în acelaşi timp accelerează procesul de cristalizare.

Cristalele formate împreună cu soluţia mamă intră în clasificatorul 7, prevăzut cu şicana *5* pentru liniştirea lichidului. Cristalele cele mai mari se evacuează din dispozitivul de clasificare cu ajutorul şnecului *6* care le deplasează de-a lungul jgheabului către pîlnia de descărcare *8* ; soluţia mamă împreună cu cristalele mărunte se scurge prin ţeava *9* în vasul *11*. Surplusul de soluţie mamă se evacuează din vasul *11* prin ştuţul *4*.

Prezenţa unei cantităţi mari de cristale în soluţia recirculată, precum şi agitarea ei intensă de către aerul barbotat micşorează probabilitatea formării crustelor pe suprafaţa de transfer termic. Dacă cu timpul se formează pe ea totuşi o cojiţă de sare, aceasta poate fi îndepărtată prin introducerea aburului în mantaua schimbătorului prin racordul *2* pentru încălzirea pereţilor şi dizolvarea stratului de sare.

Întrucît şnecul descarcă o pulpă cristalină groasă, care pe lîngă aceasta este relativ omogenă ca dimensiune funcţionarea centrifugii este uşurată în mod substanţial.

Dezavantajele aparatului constau în construcţia sa greoaie, precum şi în formarea rapidă a crustelor pe racordul prin care se introduce aerul.

Cristalizorul cu agitator răcit (fig. 90) este construit dintr-un cilindru orizontal *1* în interiorul căruia se roteşte încet agitatorul *2*, executat sub formă de serpentină, răcită cu apă. De arborele agitatorului se mai fixează şi paletele *3* care produc agitarea soluţiei şi în acelaşi timp îndeplinesc rolul de racloare.

Uneori agitatoarele se execută sub forma unei fascicul de ţevi paralele sau a unor discuri inelare, răcite în interior cu apă.

Aceste cristalizoare se folosesc de obicei ca aparate cu funcţionare periodică pentru obţinerea cristalelor mari din soluţii vîscoase (de exemplu la cristalizarea melasei şi a siropurilor de zahăr) cînd întrebuinţarea agitatoarelor obişnuite cu şnec şi răcirea prin pereţii jgheabului nu sînt eficiente. După umplerea cu soluţie, aparatul se răceşte lent, sub continuă agitare pînă la temperatura finală dată, care asigură creşterea uniformă a cristalelor aflate în suspensie.

Scanned with OKEN Scanner

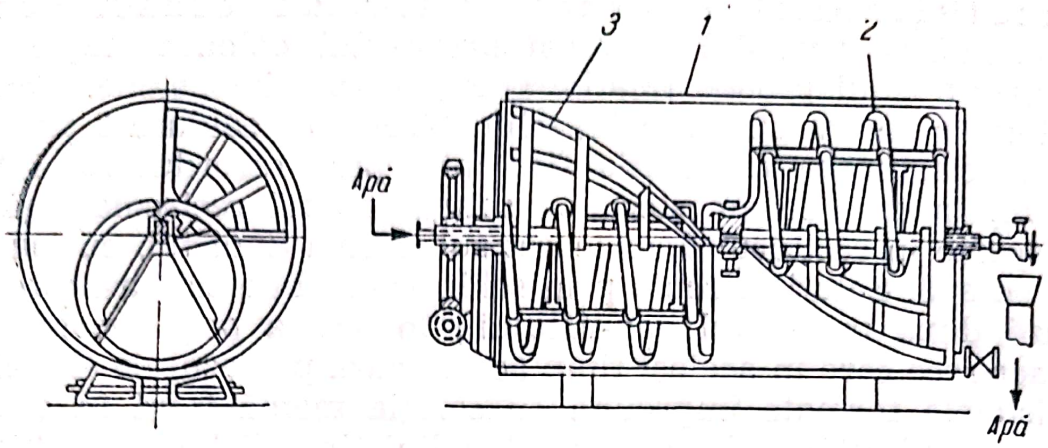


Fig. 90. Cristalizor cu agitator răcit :
1 — corp cilindric; *2* — agitator serpentină; *3* — racloare.

Acest tip de cristalizoare cu funcționare periodică se folosesc pe scară largă în industria cocsochimică pentru cristalizarea fracțiunilor de naftalină și de antracen. În aceste aparate, printr-un cilindru (închis) amplasat orizontal, cu diametru de 1,6 m și lungimea de 6,0 m trece arborele care se rotește cu viteza de 0,8 rad/s (8 rot/min) și pe care în spirală sînt fixate brațe — racloare — pentru curățirea pereților cristalizorului de depunerile ce se formează. Cristalizorul se răcește prin stropirea pereților cu apă care se prelinge pe corpul aparatului sub forma unei pelicule subțiri și se colectează într-un jgheab special.

3. CRISTALIZOARE CU VID

Cristalizoarele cu vid formează un grup mare de aparate în care soluția se răcește datorită vaporizării adiabatice a unei părți din dizolvant. Pentru vaporizarea lichidului se consumă căldura soluției care, în acest caz se răcește pînă la temperatura corespunzătoare temperaturii de fierbere la presiunea remanentă respectivă. Cantitatea de dizolvant evaporată nu este relativ mare (aproximativ 8—12% din masa totală a soluției), de aceea în realizarea suprasaturației rolul principal îl are nu concentrarea soluției, ci răcirea ei în procesul de „autoevaporare".

Primele cristalizoare cu vid au apărut în industria chimică în anul 1930 răspîndindu-se apoi pe scară largă.

La aceeași productivitate, pe unitatea de volum cristalizoarele cu vid sînt supuse incrustării într-o măsură mult mai mică decît cristalizoarele de alte tipuri. Aceasta se explică prin faptul că la cristalizarea cu vid fierberea soluției și, prin urmare, răcirea ei are loc în

Scanned with OKEN Scanner

tot volumul, şi nu la pereţii aparatului. Pereţii aparatului se acoperă cu sare mai ales la nivelul suprafeţei soluţiei.

Cristalizoarele cu vid se remarcă prin productivitatea lor mare, de aceea cel mai des sînt utilizate la fabricaţii de mare tonaj, ca de exemplu la producerea îngrăşămintelor minerale.

Cristalizoarele cu vid au o construcţie simplă, nu au dispozitive de acţionare greoaie şi într-o serie de cazuri pot fi executate fără nici un element în mişcare. Lipsa suprafeţelor de transfer termic permite executarea lor din orice material rezistent la coroziune, şi în special din cele cu conductivitate termică redusă (ceramică, oţel special) sau căptuşirea lor interioară (cu cauciuc, fluoroplast, răşini cu armătură de sticlă, email şi altele). Aceasta influenţează adesea în mod hotărîtor alegerea aparaturii de cristalizare mai ales cînd lucrează cu soluţii chimice agresive.

O importantă calitate a cristalizoarelor cu vid o constituie etanşeitatea lor care permite realizarea unor condiţii bune de lucru din punct de vedere sanitaro-igienic, în special pentru prelucrarea soluţiilor nu numai active şi corozive, dar şi toxice.

La cristalizarea în vid în mai multe trepte (v. p. 204) devine posibilă folosirea căldurii latente de condensare a vaporilor secundari pentru încălzirea soluţiilor iniţiale, sau a apei folosite la dizolvarea materiei prime.

În sfîrşit, din punct de vedere energetic folosirea aparatelor de cristalizare în vid este mai avantajoasă, deoarece căldura degajată la separarea cristalelor se consumă în mod util la evaporarea dizolvantului. În cristalizoarele cu răcire această căldură trebuie însă preluată de către agentul de răcire.

Folosirea cristalizării în vid este indicată în special pentru substanţele, a căror solubilitate se micşorează relativ lent cu scăderea temperaturii. Cristalizarea unor asemenea substanţe, ca de exemplu KCl, $(NH_4)_2SO_4$ şi altele în aparate prevăzute numai cu răcire ar fi mai puţin eficientă.

Dezavantajul principal al cristalizoarelor cu vid a rămas timp îndelungat obţinerea unor produse cu cristale mărunte (dimensiunea medie a particulelor nu întrece 0,10—0,15 mm), precum şi formarea crustelor în zona de fierbere a soluţiei, pentru îndepărtarea cărora aparatele trebuie oprite pentru spălare. Aceste neajunsuri însă, au fost eliminate recent, prin crearea aşa-ziselor cristalizoare cu vid şi recirculare, ceea ce a şi asigurat larga lor răspîndire.

O parte importantă a cristalizoarelor cu vid o constituie aparatura pentru crearea şi menţinerea vidului. Drept pompe de vid pentru instalaţiile de cristalizare se folosesc de obicei ejectoare cu jet de abur a căror construcţie şi exploatare este simplă şi la montaje

Scanned with OKEN Scanner

nu cer o fundație specială. O mare calitate a acestor ejectoare o constituie lipsa părților în mișcare, datorită cărui fapt ele pot fi executate din diverse materiale anticorozive și folosite pentru îndepărtarea amestecurilor de vapori și gaze agresive. Dezavantajul lor este randamentul mult mai mic decît al pompelor de vid.

Pentru reducerea consumului de abur necesar asigurării gradului cerut de compresie, într-o singură treaptă, se folosesc ejectoare cu abur în mai multe trepte sau blocuri de ejectoare [43]. În acest caz aerul și alte impurități gazoase necondensabile, care ajung în vaporii din soluție sau prin neetanșeitățile aparaturii, se aspiră din condensatorul principal de către ejectorul treptei întîi. Apoi, amestecul de abur-aer intră într-un condensator intermediar (de obicei un condensator de amestec în contracurent), în care cea mai mare parte de abur se condensează, iar aburul rămas, împreună cu impuritățile, se comprimă în ejectorul treptei a II-a și se trimite la al doilea condensator intermediar de amestec ș.a.m.d.

În funcție de vidul care trebuie realizat și de parametrii apei de răcire și a aburului, pentru instalațiile de cristalizare în vid se folosesc de obicei blocuri de ejectoare cu abur, cu două, trei sau patru trepte. La temperatura apei de răcire de 15—20 °C și presiunea aburului de 0,6—0,9 MN/m^2 (circa 6—9 atm), aceste blocuri permit realizarea în sistem a unui vid corespunzător presiunii remanente de 5,3—3,3 kN/m^2 (40—25 mm Hg) și temperaturii de fierbere a apei de 34—26 °C. Temperatura finală a soluției mame va fi mai ridicată cu mărimea diferenței de temperatură (diferenței dintre temperatura de fierbere a soluției și cea a dizolvantului pur la aceeași presiune).

Diferența de temperatură pentru soluțiile saturate ale majorității sărurilor anorganice variază de la cîteva grade * pînă la 15—20 °C. De aceea, la valorile indicate anterior, pentru presiunea remanentă și temperatura apei de răcire, temperatura finală a soluției mame după cristalizare este de 30—50 °C în funcție de proprietățile fizico-chimice ale substanței care cristalizează. Această temperatură poate fi redusă în mod substanțial prin crearea unui vid mai înaintat în aparat, cu un ejector suplimentar cu abur (cu o treaptă sau cu mai multe trepte), care să comprime aburul secundar pînă la o presiune la care temperatura sa de condensare depășește temperatura apei de răcire.

Schema instalației de cristalizare în vid cu precomprimarea aburului secundar este reprezentată în figura 91. Instalația se compune din cristalizorul *1*, ejectorul cu abur *3* și condensatorul principal de ames-

* Excepție constituie săruri ca : $CaCl_2$ (Δt_{at} = 78 °C), KI (Δt_{at} = 85 °C), LiCl (Δt_{at} = 68 °C).

Scanned with OKEN Scanner

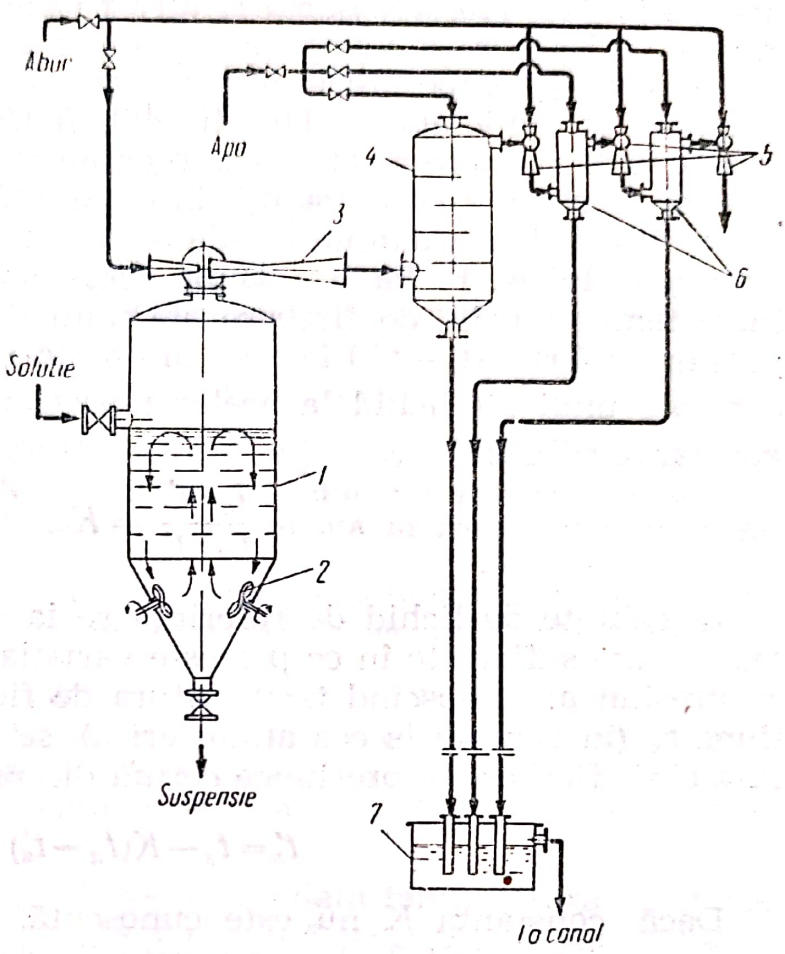


Fig. 91. Schema instalației de cristalizare în vid cu precomprimarea aburului secundar :

1 — cristalizor; *2* — agitator cu elice; *3* — ejector cu abur; *4* — condensator de amestec ; *5* — blocul de ejectoare cu abur în trei trepte ; *6* — condensatoare de amestec ; *7* — închizător hidraulic.

tec *4* (în contracurent, cu șicane). La îndepărtarea gazelor rămase în condensator servește blocul de ejectoare cu abur în trei trepte, care constă din cele trei ejectoare *5* și două condensatoare de amestec *6*. Amestecul de condens și apă de răcire din condensatorul principal *4* și din cele auxiliare *6* se scurge pe conductele barometrice în închizătorul hidraulic 7.

Ejectorul *3* permite să se obțină o temperatură finală a soluției mame în cristalizor de circa 10—5 °C. E drept că, pentru aceasta se mărește în mod substanțial consumul de abur și cel al apei de răcire, care trebuie să condenseze nu numai aburul secundar, ci și o mare cantitate de abur motor, introdus în ejector. Totuși, într-o serie de cazuri cheltuielile suplimentare se justifică prin mărirea randamentului în produs finit.

Pentru economie de abur și asigurarea funcționării mai stabile a blocului de ejectoare cu abur, ultima treaptă a acestuia se leagă uneori la o pompă de vid cu inel de apă (PKM).

Temperatura de fierbere a soluției crește cu mărirea concentrației substanței dizolvate și cu ridicarea presiunii exterioare. În literatura

de specialitate [10, 44] există relativ puține date cu privire la temperatura de fierbere a soluțiilor diferitelor substanțe, de aceea, pentru determinarea temperaturii într-o serie de cazuri se folosesc relații empirice și semiempirice [10, 45, 46]. Astfel, dacă se cunoaște temperatura de fierbere a soluției la o anumită presiune, atunci temperatura de fierbere a cestei soluții la orice altă presiune se poate determina, folosind de exemplu regula de lineriaritate a funcțiilor tehnico-chimice a lui K. F. Pavlov. După această regulă, raportul diferenței între temperaturile de fierbere ale unui lichid (sau soluție) la două presiuni diferite ($t_s - t'_s$) față de diferența între temperaturile de fierbere ale unui alt lichid la aceleași presiuni ($t_a - t'_a$) este o mărime constantă adică :

$$\frac{t_s - t'_s}{t_a - t'_a} = K$$

În calitate de lichid de referință se ia de obicei apa pentru care există date suficiente în ce privește variația temeperaturii de fierbere cu presiunea. Cunoscînd temperatura de fierbere a soluției la o presiune t_s (în general la cea atmosferică), se poate determina temperatura ei de fierbere la presiunea cerută din relația :

$$t'_s = t_s - K(t_a - t'_a)$$

Dacă constanta K nu este cunoscută, se determină mai întîi valoarea ei pornind de la temperaturile de fierbere ale soluției respective la două presiuni oarecare. Dacă este cunoscută diferența de temperatură a soluției la presiunea atmosferică Δt_{at}, valoarea ei la oricare altă presiune se poate de asemenea calcula cu formula aproximativă, propusă de către I. A. Tișcenko [47] :

$$\Delta t = \Delta t_{at} f' = \Delta t_{at} \cdot 16{,}21 \frac{T^2}{r} \qquad (43)$$

în care : f' este un coeficient de corelație ;
T — temperatura de fierbere a dizolvantului pur la presiunea dată, °K ;
r — căldura de vaporizare la presiunea dată, J/kg.

Relațiile acestea sînt valabile doar pentru soluțiile ideale diluate. La cristalizarea în vid, trebuie însă să se determine temperatura de fierbere a soluțiilor saturate, care practic sînt soluții îndepărtate de starea ideală. Pe lîngă aceasta, calculul se mai complică prin faptul că concentrația soluției saturate este o funcțiune univocă de temperatură, de aceea calculul trebuie efectuat prin metoda încercărilor succesive.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu de calcul. Se cere să se determine temperatura de fierbere (de cristalizare) a soluției apoase saturate de azotat de sodiu la presiunea remanentă din aparat 2,67 kN/m² (20 mm Hg).

1. Din tabelul vaporilor de apă saturanți [48] pentru această presiune, determinăm $T=22,1+273,15=295,25$ °K și $r=2\,448\,608$ J/kg, iar apoi cu formula (47) determinăm coeficientul de corecție :

$$f'=16,21\,\frac{295,25^2}{2\,448\,608}=0,5771$$

2. Orientativ adoptăm concentrația soluției saturate $a'=0,55$ și găsim din tabele [10] diferența de temperatură la presiunea atmosferică $\Delta t'_{at}=12,0$ °C, apoi calculăm diferența la presiunea dată :

$$\Delta t'=\Delta t'_{at}f'=12,0\cdot 0,5771=6,9\text{ °C}.$$

Temperatura de fierbere găsită a soluției $\Delta t'_f=22,1+6,9=29$ °C o verificăm după curba de solubilitate a $NaNO_3$ în apă [10], din care rezultă că la această temperatură soluția de $NaNO_3$ de 55% este situată în zona soluțiilor supra-saturate.

3. Adoptăm apoi altă valoare pentru concentrația soluției saturate $a''=0,486$ și determinăm pentru diferența de temperatura la presiunea atmosferică $\Delta t''_{at}=9,6$ °C.

La presiunea dată calculăm : $\Delta t''=9,6\cdot 0,5771=5,5$ °C. Temperatura de fierbere $\Delta t''_f=22,1+5,5=27,6$ °C pe curba de solubilitate corespunde temperaturii de saturație pentru o soluție de 48,6%. Astfel, temperatura de fierbere pentru soluția saturată de $NaNO_3$ la presiunea remanentă de 2,67 kN/m² este egală cu 27,6 °C.

Calculul poate fi simplificat, dacă este dată temperatura de cristalizare, după care în mod univoc se determină concentrația soluției saturate (din curba de solubilitate) și diferența ei de temperatură la presiunea atmosferică. Din ecuația (43) se calculează valoarea lui Δt, iar cu mărimea ei presiunea remanentă necesară în aparat.

Tipurile constructive existente, de cristalizoare cu vid sînt examinate în continuare în ordinea dezvoltării lor istorice.

Cristalizatoare cu vid cu funcționare periodică

În cazul unei productivități reduse sau a discontinuității proceselor de producție se folosesc cristalizoare cu funcționare periodică. Unul din aceste aparate este reprezentat în figura 92. El este format dintr-un vas de reacție etanș *1* prevăzut cu agitator, cuplat prin condensatorul de suprafață *4* la o pompă de vid. Prin racordul *2* se introduce în cristalizor aproximativ un volum de soluție fierbinte egal cu 2/3 din volumul său, și se pornește pompa de vid. Pe măsura scăderii presiunii din aparat soluția fierbe și datorită vaporizării parțiale a dizolvantului se răcește pînă la temperatura corespunzătoare temperaturii de fierbere la presiunea respectivă. Vaporii formați se evacuează prin

Scanned with OKEN Scanner

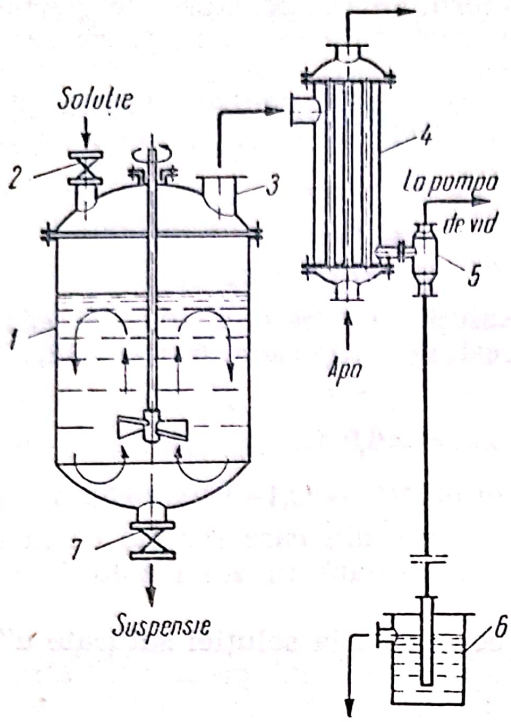


Fig. 92. Cristalizor cu vid și funcționare periodică :

1 — corpul cristalizorului; *2* — racord pentru alimentarea cu soluție; *3* — racord pentru vapori secundari; *4* — condensator de suprafață; *5* — separator de picături; *6* — închizător hidraulic; *7* — racord pentru evacuarea suspensiei.

racordul *3* și se condensează în schimbătorul de căldură *4*, din care gazele necondensabile se evacuează prin separatorul de picături *5* cu ajutorul pompei de vid. Condensatul se scurge prin conducta barometrică în închizătorul hidraulic *6*. După răcirea soluției pînă la temperatura finală, treptat se ridică presiunea în aparat pînă la cea atmosferică și suspensia se trimite prin racordul 7 la centrifugă.

Din cauza suprasaturației mari, la cristalizarea soluției se obține un produs cu cristale mărunte, iar pe suprafața interioară a aparatului, în special în zona de fierbere a soluției, se formează cruste de sare, Dimensiunea cristalelor obținute crește în cazul creșterii treptate a vidului din aparat deși aceasta duce la micșorarea productivității instalației.

Prin emailarea pereților interiori ai cristalizorului și asigurarea unor viteze mari de agitare a soluției se poate reduce în mod substanțial viteza de formare a crustelor. Trebuie însă avut în vedere că la funcționarea periodică a cristalizorului depunerea sării pe pereți nu provoacă greutăți deosebite în exploatarea aparatului, deoarece după fiecare nouă încărcare de soluție fierbinte aceste depuneri se dizolvă complet.

Agitînd soluția care cristalizează se înlătură creșterea sub formă de druze a cristalelor pe fundul și pe pereții aparatului și se asigură eliminarea totală a suprasaturației. Trebuie menționat că odată cu creșterea vidului crește și influența relativă a presiunii hidrostatice a coloanei de soluție asupra ridicării temperaturii sale de fierbere. Astfel, la presiunea remanentă de 2,67 kN/m² (20 mm Hg) temperatura

Scanned with OKEN Scanner

de fierbere a soluției saturate de $NaNO_3$ este egală cu 27,6 °C. În punctele situate însă la o adîncime de 0,5 și 1,0 m sub nivelul soluției (densitatea $\rho = 1\,390$ kg/m³), datorită creșterii presiunii corespunzător cu $1\,390 \cdot 0{,}5 \cdot 9{,}81 = 6\,817{,}9$ N/m² (51,1 mm Hg) și $1\,390 \cdot 1{,}0 \times 9{,}81 = 13\,635{,}9$ N/m² (102,2 mm Hg), temperaturile de fierbere vor fi 52,8 respectiv 65,2 °C. Astfel, pentru ca soluția să fiarbă bine la cristalizare și suprasaturația ei să fie complet eliminată este necesară o bună agitare verticală.

Pentru condensarea vaporilor secundari pot fi folosite condensatoare de suprafață (fig. 92) sau condensatoare de amestec (fig. 91). Condensatoarele de suprafață se folosesc cînd condensatul constituie un produs care interesează și trebuie să fie reîntors în producție (de exemplu cînd în calitate de dizolvant se folosesc substanțe organice) sau cînd nu este admis ca substanțele dăunătoare să ajungă la canal sau cînd este necesară folosirea căldurii de condensare a vaporilor secundari (de exemplu pentru încălzirea soluției folosite la dizolvarea sării). Condensatoarele de amestec sînt mai ieftine, mai simple ca execuție și mai economice în ce privește consumul de apă de răcire, de aceea la cristalizarea soluțiilor apoase ele au căpătat o răspîndire mai mare.

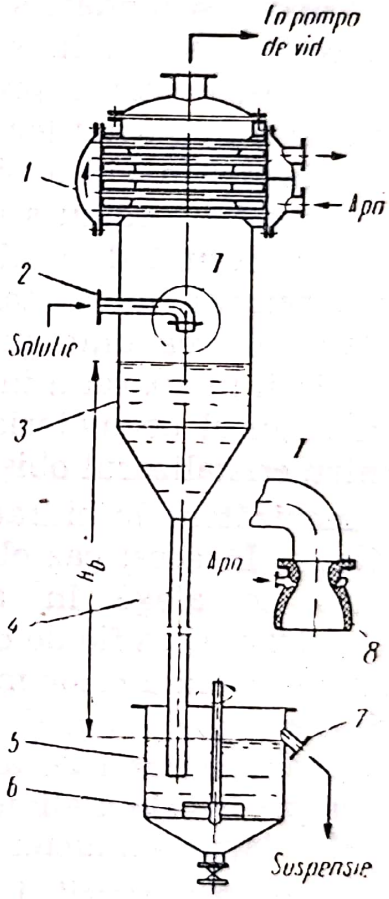


Fig. 93. Cristalizor cu vid și închidere hidraulică :

1 — condensator; *2* — racord pentru alimentarea cu soluție; *3* — corpul aparatului; *4* — conductă barometrică; *5* — închizător hidraulic; *6* — agitator; *7* — racord pentru evacuarea suspensiei; *8* — ajutaj de cauciuc la capătul racordului de alimentare.

Cristalizoare cu vid cu simplu efect

Cele mai simple cristalizoare cu vid cu funcționare continuă sînt aparatele cu simplu efect din care unul este prezentat în figura 93. Acesta se compune din corpul cilindric *3* în a cărui parte superioară este plasat condensatorul *1*, conducta barometrică *4* și închizătorul hidraulic *5*. Prin racordul *2* în aparat se introduce continuu soluție fierbinte ; cristalele care se formează, împreună cu soluția mamă se scurg continuu prin conducta barometrică *4* în închizătorul hidraulic, din care prin racordul de preaplin *7* se evacuează spre următoarele operații tehnologice. Pentru prevenirea depunerilor de sare închizătorul hidraulic este prevăzut cu agitatorul *6*.

Scanned with OKEN Scanner

Diferența de nivel a soluției dintre separator și închizătorul hidraulic — așa zisa înălțime barometrică H_b — depinde de presiunea atmosferică p_{at} (N/m^2), densitatea suspensiei ρ_{susp} (kg/m^3), presiunea remanentă în separator p_{rem} (N/m^2) și poate fi determinată din relația :

$$H_b = \frac{p_{at} - p_{rem}}{\rho_{susp} \cdot g} + h$$

în care : g este accelerația gravității, m/s^2 ;
h — rezistența hidraulică a conductei barometrice, în m.

Vaporii secundari se condensează în deflegmatorul *1*, cu înapoierea condensatului în soluție, sau într-un condensator instalat după cristalizor. Pentru a preveni concentrarea soluției care poate duce la separarea impurităților nedorite, se folosesc deflegmatoare. Astfel, la cristalizarea în vid a bicromatului de potasiu (a cărui solubilitate se micșorează brusc cu scăderea temperaturii) din soluții aproape saturate cu clorură de sodiu (a cărei solubilitate practic nu depinde de temperatură), îndepărtarea dizolvantului poate duce la separarea NaCl și la obținerea unui produs nestandardizat. Se înțelege că în cazul înapoierii în aparat a întregului condensat provenit din vaporii secundari bilanțul de materiale nu se mai deosebește de bilanțul întocmit pentru cristalizorul obișnuit cu răcire.

Închizătoarele hidraulice ale cristalizoarelor se pot executa și fără agitator. În acest caz ele au forma unui cilindru îngust, al cărui diametru se alege în așa fel încît viteza curentului ascendent (0,1—0,2 m/s) să fie de cîteva ori mai mare decît viteza de sedimentare gravitațională a celor mai mari cristale. Închizătoarele hidraulice fără agitator sînt însă mai puțin sigure în timpul funcționării, deoarece micșorarea vitezei de alimentare a soluției în cristalizor sau întreruperea provizorie a alimentării pot conduce la sedimentarea cristalelor și înfundarea conductei barometrice.

Datorită fierberii și răcirii rapide a soluției operația de cristalizare are loc la o suprasaturație ridicată, ceea ce duce la formarea unui produs de cristale mărunte cu dimensiunea cristalelor sub 0,1 mm.

Alimentarea prin racordul *2* (v. fig. 93) amplasat deasupra nivelului soluției, favorizează fierberea întregului volum de soluție introdusă prin pulverizare, ceea ce face inutilă instalarea agitatoarelor în interiorul cristalizorului. În acest caz se poate micșora și viteza de formare a crustelor pe pereții aparatului. Racordul de alimentare se acoperă însă repede cu depuneri, deoarece soluția începe să fiarbă toc-

Scanned with OKEN Scanner

mai în punctul în care realizează suprasaturaţia maximă. Pentru înlăturarea crustelor din ştuţ, pe capătul lui se montează o duză de cauciuc *8* (v. detaliu *I*, fig. 93). La pulverizarea soluţiei duza intră în vibraţie, ceea ce împiedică depunerea sărurilor. Pe lîngă aceasta, ea se prevede cu un racord *a*, prin care periodic sau continuu se poate introduce apă de spălare.

Cristalizorul cu vid cu simplu efect, fără închizător hidraulic, este reprezentat în figura 94. Alimentarea se face sub nivelul soluţiei prin racordul *4*, prevenind prin aceasta acoperirea ştuţului cu sare. Pentru fierberea totală, soluţia fierbinte se aduce la suprafaţa de evaporare cu ajutorul unor agitatoare cu elice *3*. Suspensia formată se evacuează din aparat spre centrifugă cu ajutorul pompei *6*, a cărei productivitate se reglează cu ventilul *5*.

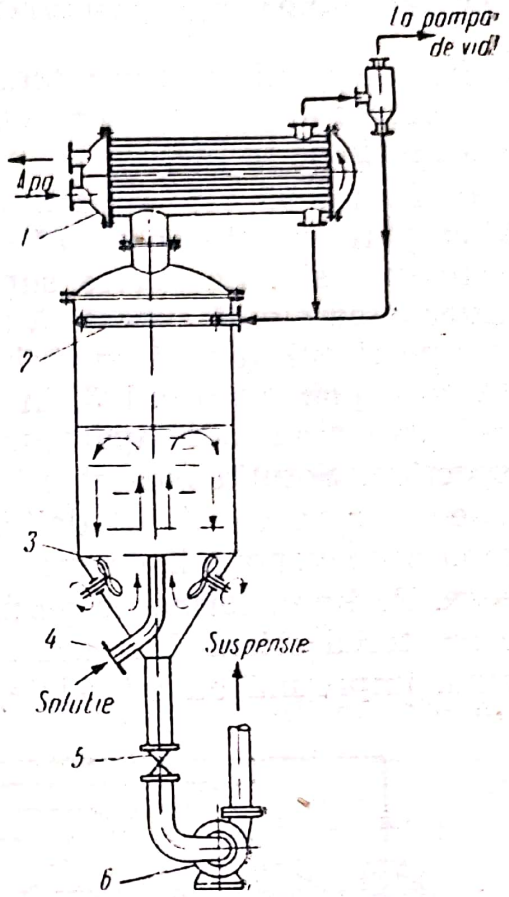


Fig. 94. Cristalizor cu vid fără închizător hidraulic:

1 — condensator de suprafaţă; *2* — dispozitiv de stropire; *3* — agitator cu elice; *4* — racord pentru alimentarea cu soluţie; *5* — ventil; *6* — pompă.

Eliminarea din schemă a închiderii hidraulice face ca aparatul să fie mai compact, dar prezenţa ventilului pe linia de evacuare a suspensiei şi necesitatea reglării lui scad siguranţa în funcţionare a cristalizorului.

În această construcţie, cele mai puternice depuneri se produc pe pereţii aparatului, în special în zona de fierbere a soluţiei. Pentru înlăturarea acesteia, pereţii se ecranează uneori de soluţia în fierbere cu plăci de cauciuc elastic [49—51]. Viteza de formare a depunerilor de sare deasupra nivelului soluţiei se poate micşora în mare parte dacă condensatul de vapori secundari, se înapoiază din condensatorul de suprafaţă *1* în cristalizor printr-un dispozitiv special de pulverizare *2*.

Unele date din literatura de specialitate [17] arată că pentru eliminarea totală a crustelor, densitatea stropirii la 1 m liniar de perete trebuie să fie de cel puţin 0,008—0,016 kg/s (29—58 kg/h). După datele noastre, la cristalizarea $NaNO_3$ această mărime nu depăşeşte 0,0053 kg/s (19 kg/h).

Scanned with OKEN Scanner

Cristalizoare cu vid cu efect multiplu

În fabricațiile de mare tonaj sînt larg folosite cristalizoarele cu vid cu efect multiplu, în care operația de răcire a soluției se împarte într-o serie de trepte.

În figura 95 este prezentată schema instalației de cristalizare în vid cu patru trepte, în ale cărei corpuri se menține un vid diferit care crește succesiv. La partea superioară a fiecărui corp *1* sînt instalate condensatoarele de suprafață tubulare *2*, cuplate între ele în mod succesiv pe circuitul apei de răcire. Soluția fierbinte se introduce în primul corp prin racordul *3*, în care fierbe și pe seama autoevaporării se răcește pînă la temperatura corespunzătoare presiunii remanente respective. Soluția parțial răcită, împreună cu cristalele separate, curge liber în cel de al doilea corp, în care se răcește din nou pe seama autoevaporării, în mod corespunzător presiunii remanente din acesta. Pe lîngă formarea germenilor noi, în cel de al doilea corp are loc creșterea cristalelor care au intrat din primul corp. Apoi soluția mamă, împreună cu cristalele, trece în următoarele corpuri, iar din

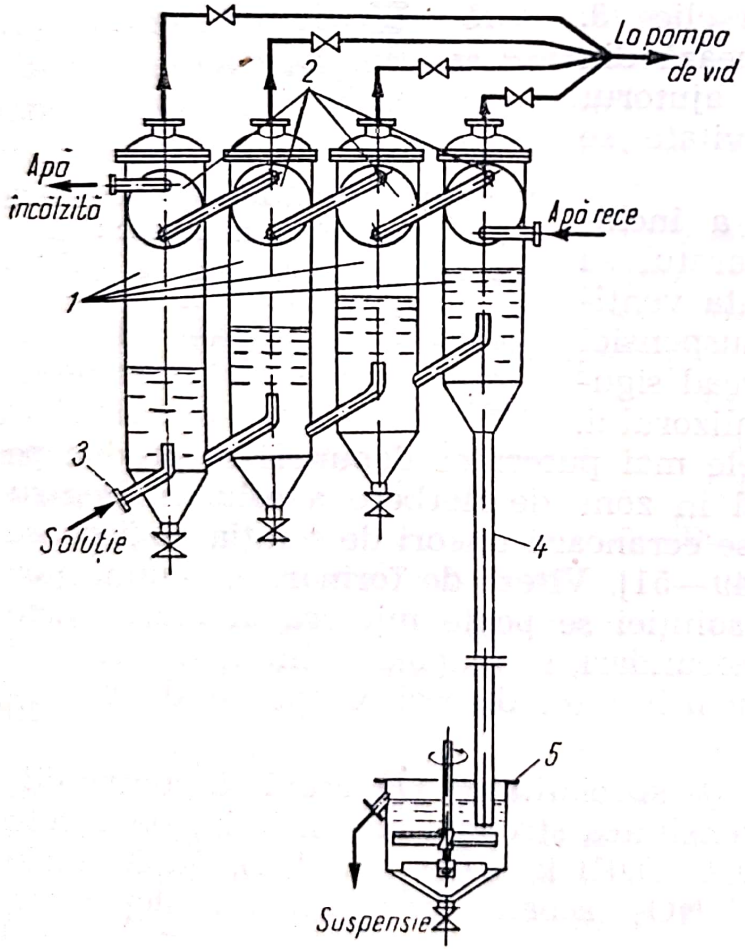


Fig. 95. Instalație de cristalizare în vid cu efect multiplu: *1* — corpul cristalizatorului; *2* — condensator de suprafață; *3* — racord pentru alimentarea cu soluție; *4* — conductă barometrică; *5* — închizător hidraulic.

Scanned with OKEN Scanner

ultimul, pe conducta barometrică *4*, se evacuează în vasul închidere hidraulică 5 şi după aceea la centrifugă.

Deoarece cu creşterea vidului creşte înălţimea barometrică, nivelul soluţiei în corp se ridică de la primul aparat către ultimul, iar la o diferenţă mare de presiune între corpuri, ele trebuie să fie amplasate în trepte.

Numărul treptelor în asemenea instalaţii cu efect multiplu poate ajunge pînă la 12—14 şi chiar 24 [52—54].

Avantajul cristalizoarelor cu vid cu efect multiplu este posibilitatea utilizării mai economice a apei de răcire şi a căldurii de condensare a vaporilor secundari, în special pentru încălzirea soluţiei iniţiale, dacă aceasta se trimite în condensatoarele de suprafaţă în locul apei de răcire. În felul acesta, în fabricaţia clorurii de potasiu se recuperează de la 40 pînă la 70% din totalul căldurii consumate pentru încălzirea soluţiilor folosite la levigarea silvinitului [53, 55].

Instalaţiile cu efect multiplu sînt mai economice în ce priveşte consumul de energie pentru obţinerea vidului, deoarece masa principală de dizolvant se vaporizează la un vid relativ redus (în primele trepte), vidul cel mai înaintat fiind necesar numai în ultima treaptă.

În aceste instalaţii, răcirea soluţiei se obţine mai lent, ceea ce permite obţinerea unor cristale mai mari. Astfel, în procesul de cristalizare a KCl într-o instalaţie cu 14 trepte se poate separa un produs cu cristale avînd dimensiunea medie 0,20—0,25 mm [56], faţă de 0,05—0,10 mm cît au cristalele obţinute într-un aparat cu simplu efect.

Cea mai largă răspîndire au căpătat-o instalaţiile cu trei şi patru trepte, în timp ce instalaţiile cu 10 şi 14 trepte se întrebuinţează doar în cazul unor producţii deosebit de mari (alimentare cu sute de metri cubi de soluţie pe oră). Aceasta, deoarece cu mărirea numărului de trepte cresc gabaritele instalaţiei, volumul încăperilor de producţie, precum şi consumul specific de metal pe unitatea de produs fabricat. Pe lîngă acestea, mărirea numărului de trepte peste o anumită limită nu mai conduce la un efect considerabil în ce priveşte folosirea căldurii vaporilor secundari, ceea ce rezultă clar şi din figura 96, în care este prezentată variaţia temperaturilor soluţiei, încălzite cu vapori secundari, în funcţie de numărul de trepte [55]. De aceea, pentru simplificarea instalaţiilor cu 14 trepte nu se folosesc de obicei vaporii secundari ai ultimelor patru-cinci trepte, care au o temperatură relativ redusă.

În sfîrşit, dimensiunea cristalelor în produs creşte la început relativ repede cu mărirea numărului de trepte, pentru ca apoi să se încetinească. După datele prezentate de unii autori [57] pentru obţinerea cristalelor de KCl cu d_m =0,75 mm ar fi necesară o instalaţie cu 48 de trepte. După alte informaţii [55], pentru acest produs, între mări-

Scanned with OKEN Scanner

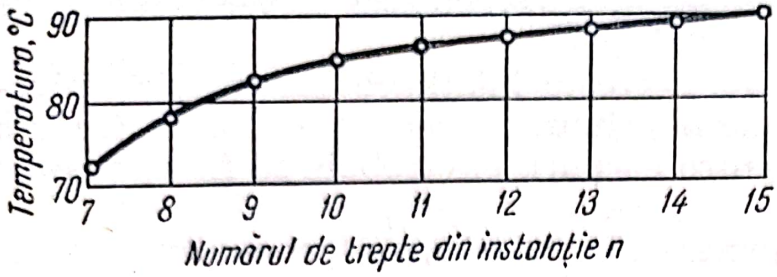


Fig. 96. Influența numărului de trepte din instalație n asupra temperaturii soluției încălzite cu vapori secundari.

mea d_m (mm) și numărul de trepte din instalație n, există următoarea relație empirică :

$$d_m = 0{,}1\ n^{0{,}25}$$

Există indicații [58] că cel mai favorabil interval de temperatură pentru răcire în fiecare treaptă, în scopul obținerii unui produs cu cristale mari, este 2—8 °C. La o diferență sub 2 °C dimensiunea cristalelor practic nu se mai mărește, iar mărirea diferenței peste 8 °C duce la mărunțirea considerabilă a produsului.

Pentru a face instalația mai compactă, într-un corp se amplasează adesea 3—4 trepte. În acest caz cristalizorul se execută de obicei (fig. 97) sub forma unui cilindru orizontal *1*, care pe toată lungimea sa are un agitator cu palete (sau cu șnec) *2* și este împărțit în camere, separate prin pereții *3*, având orificii semicirculare în partea lor inferioară pentru trecerea suspensiei dintr-o cameră în alta. În fiecare cameră se menține vidul respectiv, care crește de la o cameră la alta. Soluția fierbinte se introduce continuu în prima treaptă prin racordul *6*, soluția mamă împreună cu cristalele se evacuează din ultima treaptă prin racordul *4*. Pentru spălarea cristalelor de pe suprafețele

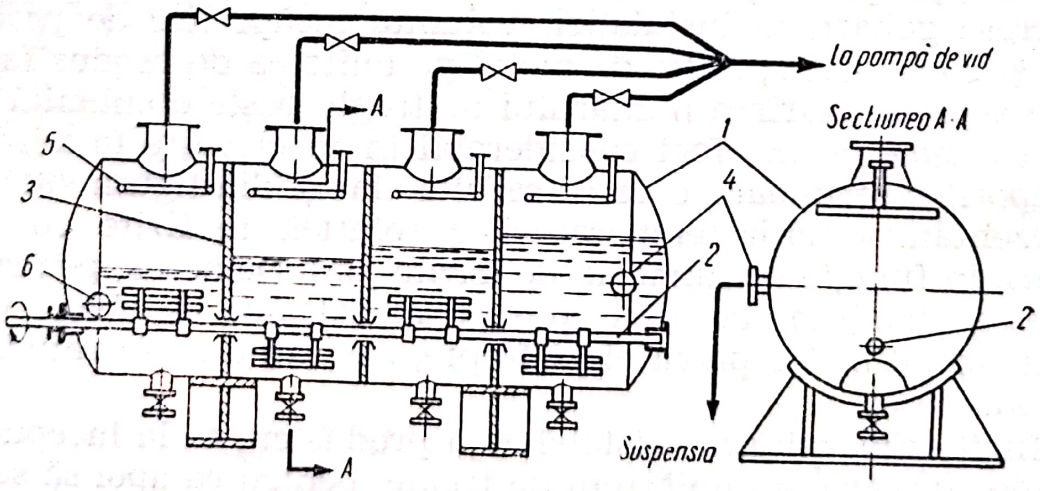


Fig. 97. Cristalizor orizontal cu vid, cu efect multiplu :
1 — corp cilindric; *2* — agitator cu palete; *3* — șicană; *4* — racord pentru ieșirea suspensiei; *5* — dispozitiv de stropire; *6* — racord pentru alimentarea cu soluție.

Scanned with OKEN Scanner

interioare ale aparatului fiecare treaptă are un dispozitiv special de pulverizare *5*, prin care pereţii se pot stropi cu apă.

Dacă în instalaţie numărul de trepte este mai mare decît patru, ea se asamblează din cîteva corpuri cuplate consecutiv, avînd fiecare mai multe trepte. Astfel, instalaţia [56] cu 14 trepte pentru cristalizarea KCl se compune dintr-un corp vertical (primul) şi şase orizontale, dintre care unul cu patru unul cu trei, două cu două trepte şi alte două cu cîte o treaptă.

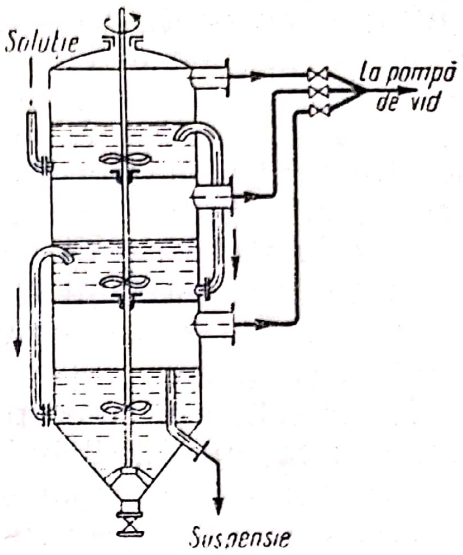


Fig. 98. Cristalizor vertical cu vid, cu efect multiplu.

Faţă de corpurile orizontale aparatele verticale ocupă o suprafaţă de producţie mai mică şi pe înălţime au un spaţiu de vapori suficient de mare, care micşorează antrenarea picăturilor şi probabilitatea acoperirii cu sare a conductelor de abur-aer. În lipsa agitatoarelor, datorită şi înălţimii mari a nivelului soluţiei, este posibilă eliminarea parţială a suprasaturaţiei.

În aparatele orizontale prevăzute cu agitatoare influenţa efectului hidrostatic este aproape complet înlăturată, iar menţinerea cristalelor în suspensie favorizează creşterea lor mai uniformă. Unul din dezavantajele acestor aparate este înălţimea redusă a spaţiului de vapori, ceea ce duce la o antrenare considerabilă a picăturilor şi la acoperirea rapidă a conductelor de abur-aer.

În literatura de brevete [59] este prezentată descrierea unui cristalizor vertical cu mai multe trepte (fig. 98). Aceste aparate au însă o construcţie mai complicată şi se pare că nu au căpătat o utilizare practică.

Cristalizoare cu vid cu strat fluidizat

Pentru obţinerea unui produs cu cristale mari ($d_m = 1{,}0—2{,}0$ mm) se folosesc cristalizoare cu vid cu strat fluidizat. După principiul de funcţionare, aparatele de acest tip sînt similare cu cristalizoarele — răcitoare cu strat fluidizat, descrise anterior (fig. 82), cu deosebirea doar că în acestea, suprasaturaţia se realizează nu prin intermediul răcirii prin pereţi, ci în urma autoevaporării soluţiei în vid.

Cristalizorul (fig. 99 şi 100) constă din corpul *1*, pompa *7*, separatorul *3*, conductele de recirculare *2*, *5*, *9* şi decantorul pentru sarea măruntă *6*. Soluţia concentrată fierbinte intră în aparat prin racor-

Scanned with OKEN Scanner

dul *8*, se amestecă cu soluția mamă recirculată (raportul lor este de 1 : 50, 1 : 200) încălzind-o cu 0,2—2,0 °C. Întrînd apoi în separator, soluția se vaporizează în vid și se răcește cu aceeași valoare de 0,2—2,0 °C. În acest fel suprasaturația care apare nu depășește limitele admise pentru obținerea cristalelor mari. Soluția suprasaturată intră prin tubul *2* în corpul *1* și în continuare procesul se desfășoară la fel ca și în cristalizorul cu răcire. Vaporii secundari se îndepărtează din separator prin racordul *4*.

Sub aspect constructiv aparatele de acest tip se pot împărți în deschise și etanșe.

În cristalizorul cu corp deschis (fig. 99) soluția se află la presiunea atmosferică, nivelul lichidului în separator se stabilește în conformitate cu presiunea remanentă și poate fi determinat din relația (44). În aceste aparate, pentru descărcarea sării se pot folosi dispozitive relativ simple : macara [29], sifon [34] gaz-lift [30], pompă [60]. Surplusul de soluție mamă se îndepărtează din aparat printr-un preaplin simplu.

Cristalizoarele de tip deschis au o serie de inconveniente în exploatoare. În primul rînd, datorită înălțimii mari a instalației, deservirea și supravegherea instalației este greoaie. În al doilea rînd, nivelul neconstant al soluției în separator (datorită oscilațiilor posibile ale presiunii remanente) favorizează formarea crustelor. În al treilea rînd, la încălcarea regimului de funcționare normală este posibilă aruncarea soluției din aparat. Astfel, la scăderea bruscă a vidului toată soluția din separator intră în corpul cristalizorului și poate să se reverse, în schimb în cazul înfundării conductei barometrice cu sare, pompa aspiră soluția din partea superioară a corpului în separator, de unde poate să ajungă în condensator. În sfîrșit, cristalizorul deschis nu poate fi utilizat în fabricațiile toxice.

Cristalizorul cu vid cu corp etanș (figura 100) nu prezintă dezavantajele cristalizorului cu corp deschis, dar are însă o construcție mai complicată a corpului și a dispozitivelor de descărcare a soluției mame și a produsului finit. Nivelul soluției în aparat se menține datorită evacuării soluției mame prin vasul *10* care comunică cu corpul și cu separatorul.

În aparatele cu strat fluidizat ca și în toate cristalizoarele cu vid, din punct de vedere al formării crustelor, cele mai periculoase sînt suprafețele interioare ale separatorului *3*, precum și ale tubului *2*, care vin în contact cu soluția cu suprasaturație maximă. Sărurile se depun în special la limita de separare a fazei lichide de cea de vapori, respectiv în zona de suprasaturație maximă a soluției. Formarea crustelor în aceste cristalizoare se poate micșora sau elimina complet printr-o alimentare corespunzătoare a soluției recirculate în separator.

Scanned with OKEN Scanner

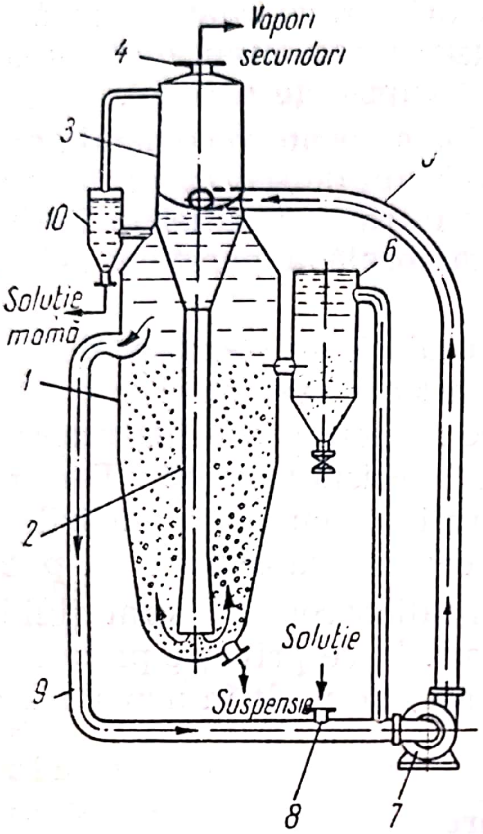


Fig. 99. Cristalizor cu corp deschis și cu strat fluidizat: *1* — corpul aparatului; *2, 5, 9* — conducte de circulație; *3* — separator; *4* — racord pentru vaporii secundari; *6* — decantor pentru sarea măruntă; *7* — pompă de recirculare; *8* — racord pentru alimentarea cu soluție.

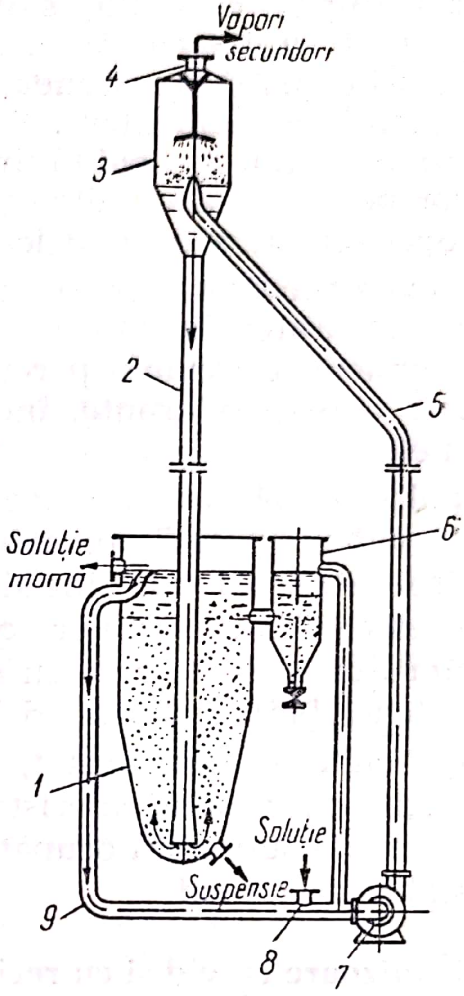


Fig. 100. Cristalizor cu vid cu corp etanș și strat fluidizat: *1 — 9* — ca în fig. 99; *10* — vas pentru evacuarea soluției mame.

Astfel, în cazul introducerii soluției axial, sub nivelul lichidului (fig. 99) care se utilizează pentru a preveni fierberea ei în conducta 5, viteza de ieșire a lichidului trebuie să fie suficient de mare astfel ca jetul să ajungă la suprafață. Dacă viteza nu este suficient de mare atunci o parte din lichid ajunge în tubul 2 fără să fi început a fierbe, temperatura în aparat ridicîndu-se față de cea de echilibru la presiunea remanentă dată, în urma cărui fapt crește și temperatura soluției recirculate, prin urmare și suprasaturația în acea parte a ei, care ajunge totuși la suprafață și fierbe.

Fierberea incompletă a soluției se manifestă și mai pronunțat în cazul introducerii soluției tangențial (figura 100) sau radial, întrucît în

acest caz ajungerea soluției supraîncălzite la suprafața de fierbere se produce mult mai greu ; în consecință, supraîncălzirea este determinată în principal de presiunea hidrostatică a coloanei de lichid deasupra locului de alimentare. Este indicat ca soluția să fie introdusă deasupra nivelului de lichid luînd măsuri pentru înlăturarea depunerii crustelor pe racordul de alimentare (polizarea minuțioasă, smălțuirea sau acoperirea cu mase plastice avînd suprafețe netede).

Pentru a preveni formarea crustelor se poate recomanda polizarea pereților separatorului (precum și a tubului de scurgere) sau stropirea lor cu condens, ecranarea pereților la intrarea soluției în fierbere, cu materiale elastice vibrante, încălzirea locală a pereților sub nivelul soluției etc.

Regulile după care are loc procesul de cristalizare din cristalizorul cu vid, cu strat fluidizat sînt exact aceleași, ca și în cristalizorul cu răcire de același tip. Sînt similare : calculul soluției recirculate și determinarea dimensiunilor corpului cristalizorului. Dimensiunile separatorului se calculează în conformitate cu recomandările pentru evaporatoare [45] după metodologia care se va expune (v. p. 223).

După cum s-a mai arătat, în cristalizoarele cu strat fluidizat se poate obține un produs cu cristale mari. În ce privește productivitatea pe unitatea de suprafață ocupată, ea rămîne mult în urma altor tipuri de cristalizoare cu vid.

Cristalizoare cu vid și cu recirculare

În ultimul deceniu, în industria chimică a căpătat o răspîndire din ce în ce mai largă cristalizoarele cu vid și cu recircularea suspensiei — așa zisele cristalizoare cu vid și cu recirculare. Deosebindu-se de aparatele cu strat fluidizat printr-o productivitate ridicată, ele permit în același timp obținerea unui produs cu cristale relativ mari, a căror dimensiune medie este de 0,25—0,45 mm [61], iar în cazul îndepărtării măruntului, chiar de 0,65—0,80 mm [62].

Particularitatea acestor aparate constă în faptul că, datorită recirculărilor intense, soluția fierbinte de alimentare, se amestecă în prealabil cu soluția mamă răcită. În urma acestei amestecări temperatura soluției devine doar cu cîteva grade (sau chiar cu zecimi de grade) mai ridicată decît temperatura de fierbere, la vidul respectiv, și la autoevaporarea soluției apare o suprasaturație relativ mică. Pe lîngă acestea, prin recircularea soluției în zona de fierbere (respectiv în zona de suprasaturație maximă) se menține o cantitate mare de cristale. Ele elimină rapid această suprasaturație, reducînd prin aceasta viteza de formare a germenilor noi.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, amestecarea soluției de alimentare cu o mare cantitate de soluție mamă și prezența unei suprafețe cristaline foarte dezvoltate în zona de fierbere a soluției scad brusc suprasaturația la cristalizare, ceea ce permite nu numai obținerea unor cristale relativ mari, dar și micșorarea sau chiar înlăturarea completă a formării crustelor pe suprafața interioară a aparatului.

Avantajele evidente ale cristalizoarelor cu vid și cu recirculare, permit ca ele să fie considerate de mare perspectivă pentru tehnologia chimică. Această concluzie este confirmată și de faptul că, cu toată durata scurtă de exploatare a lor în industrie, pînă în prezent au apărut multe variante diferite a acestor aparate.

Cristalizorul prevăzut cu agitator cu elice (fig. 101) reprezintă cel mai simplu aparat de acest tip [63]. Pe axa corpului cristalizorului *1* este amplasat un tub de circulație scurt și larg *2* și agitatorul cu elice *3*. Soluția fierbinte, intrînd prin racordul *4* se amestecă cu soluția mamă recirculată. Cristalele formate se evacuează sub formă de suspensie prin conducta de preaplin de către pompa *6* care le transportă la prelucrare ulterioară. Durata de funcționare a aparatului, între spălări, variază de la două la patru săptămîni.

Aparatele de acest tip sînt adesea grupate în instalații cu efect multiplu.

Cristalizorul cu pompă de recirculare este reprezentat în figura 102. Soluția fierbinte intră în conducta de aspirație *1* a pompei *2*, în care imediat se amestecă cu o cantitate mare de soluție recirculată și prin conducta *3* se trimite la cristalizor. Suspensia se scurge din separator prin conducta *4* și cu pompa *5* se trimite la centrifugă.

Rezistența hidraulică în circuitul cristalizorului este în general mică (sub 1,0—1,5 mm), de aceea trebuie să se folosească pompe cu elice de joasă presiune, care au un debit mare la o putere consumată relativ redusă. Utilizarea pompei în locul agitatorului cu turație ridicată, pentru realizarea recirculației este mai indicată, deoarece în acest caz se poate asigura o etanșeitate bună a cristalizorului și, prin urmare, funcționarea la un vid mai înaintat. Etanșeitatea perfectă a aparatului poate fi obținută în cazul amplasării pompei la înălțimea barometrică, cînd presiunea din ambele părți ale presetupei este egală cu cea atmosferică.

Pentru realizarea cristalizării în mai multe trepte, aceste cristalizoare se grupează în baterii compuse din cîteva aparate.

Cristalizor cu agitator și cu îngroșarea suspensiei. Pentru obținerea unui produs cu cristale mari, în cristalizoarele cu vid și cu

Scanned with OKEN Scanner

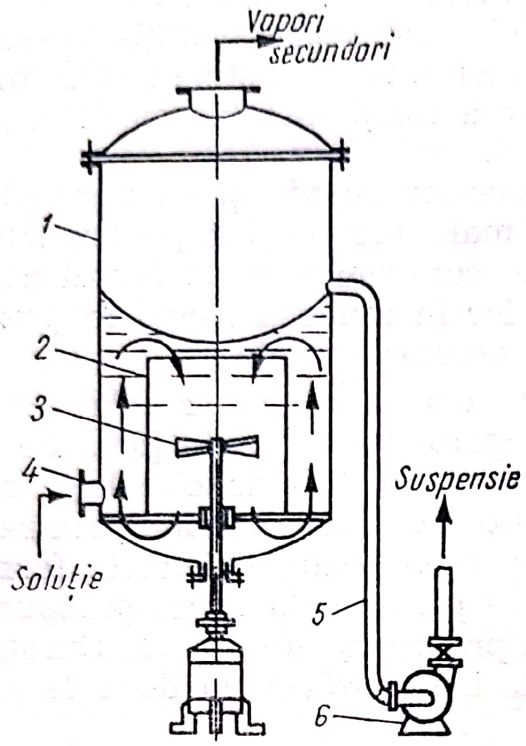


Fig. 101. Cristalizor cu vid și cu agitator cu elice :

1 — corpul aparatului; *2* — tub de circulație; *3* — agitator cu elice; *4* — racord pentru alimentarea cu soluție; *5* — conductă de preaplin; *6* — pompă.

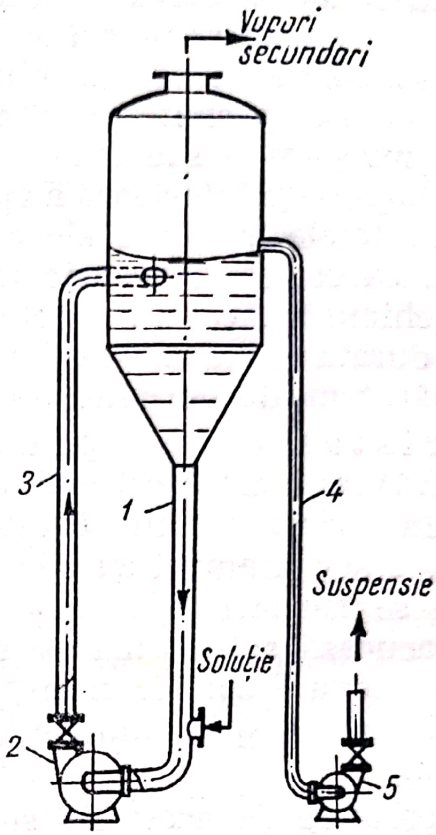


Fig. 102. Cristalizor cu vid și pompă de recirculare :

1, *3* — conducte de circulație ; *2* — pompă de recirculare; *4* — conductă de preaplin; *5* — pompă.

recirculare se realizează o îngroșare artificială a suspensiei și îndepărtarea celor mai mici cristale prin evacuarea unei părți din soluția mamă într-un decantor special [61—63].

Schematic, un asemenea aparat este reprezentat în figura 103. El constă din corpul *2*, separatorul *1*, agitatorul cu elice *4* și tubul de circulație *5*. Particularitatea acestui aparat constă din prezența unei șicane cilindrice *3* în corpul lui. Soluția fierbinte intră prin racordul *7* în tubul *5*, în care se amestecă cu soluția mamă recirculată. Suspensia se evacuează din aparat prin ștuțul *6*.

La ieșirea suspensiei din tubul de circulație și în mișcarea ei descendentă cristalele se sortează : cele mai mari se descarcă prin ștuțul *6*, cristalele de dimensiune medie sînt din nou aspirate în tubul de circulație și, trecînd de mai multe ori prin zona de suprasaturație, își măresc dimensiunea, iar cristalele mărunte se îndepărtează cu soluția mamă prin spațiul inelar dintre șicana *3* și corpul cristalizorului *2* și prin racordul *8*.

Scanned with OKEN Scanner

Creşterea concentraţiei cristalelor în suspensie (la o productivitate în sare constantă) corespunde măririi duratei lor de şedere în aparat, respectiv timpului lor de creştere. Aceste cristalizoare permit desfăşurarea procesului la o suprasaturaţie mai ridicată (prin urmare, şi la o viteză de creştere mai ridicată a cristalelor), deoarece prezenţa unei suprafeţe cristaline dezvoltate favorizează eliminarea rapidă a acestei suprasaturaţii, iar surplusul de mărunt care se formează este evacuat din aparat împreună cu soluţia mamă.

Prezenţa suprafeţelor cristaline în aparat micşorează probabilitatea formării crustelor ; durata de funcţionare a cristalizorului între două spălări poate ajunge la o lună de zile şi chiar mai mult. Mărirea concentraţiei cristalelor în suspensie este indicată doar pînă la o anumită limită (20—30% masă), după care creşte eroziunea mecanică a cristalelor, pentru a cărei micşorare viteza de deplasare a suspensiei în tubul 5 nu trebuie să depăşească 1,0—1,5 m/s.

Aparatele cu evacuarea măruntului permit obţinerea cristalelor de formă regulată cu dimensiunea de 0,65—0,80 mm.

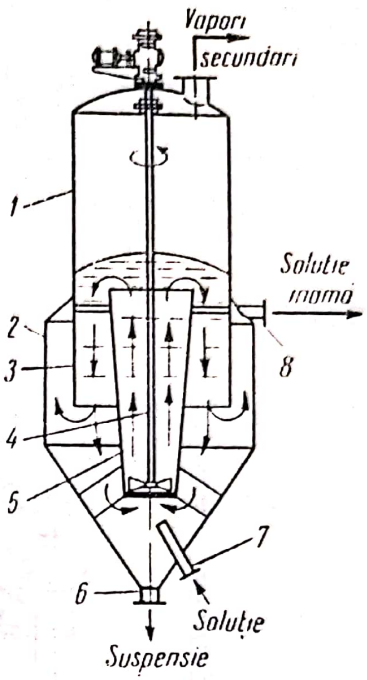


Fig. 103. Cristalizor cu vid şi agitator, cu îngroşarea suspensiei :
1 — separator; *2* — corpul aparatului; *3* — şicană cilindrică; *4* — agitator cu elice; *5* — conductă de circulaţie; *6, 7* — racorduri pentru intrarea şi ieşirea soluţiei; *8* — racord pentru evacuarea soluţiei mame.

Cristalizorul cu agitator şi cu descărcare prin clasificare a cristalelor (fig. 104) este o variantă a construcţiei anterioare, cu mici modificări. Prezenţa racordului de descărcare prelungit, în care de jos, cu o viteză anumită, se trimite o parte din soluţia mamă decantată, permite să se obţină un produs mai omogen ca dimensiune.

În cele ce urmează sînt prezentate cîteva tipuri constructive ale cristalizoarelor cu vid şi cu recirculare, concepute de noi şi aplicate în industrie. Particularitatea deosebită a acestor cristalizoare este existenţa tubului de circulaţie pe toată înălţimea aparatului.

Cristalizorul cu circulaţie naturală a soluţiei (fig. 105) este cel mai simplu dintre aparatele de acest tip [15, 64, 65]. El constă din corpul *4*, tubul de circulaţie *5*, separatorul *1* şi închizătorul hidraulic cu agitator *8*. Deasupra tubului central este amplasat deflectorul *3* pentru micşorarea antrenării picăturilor de condensat. Aparatul se spală cu ajutorul unui dispozi-

Scanned with OKEN Scanner

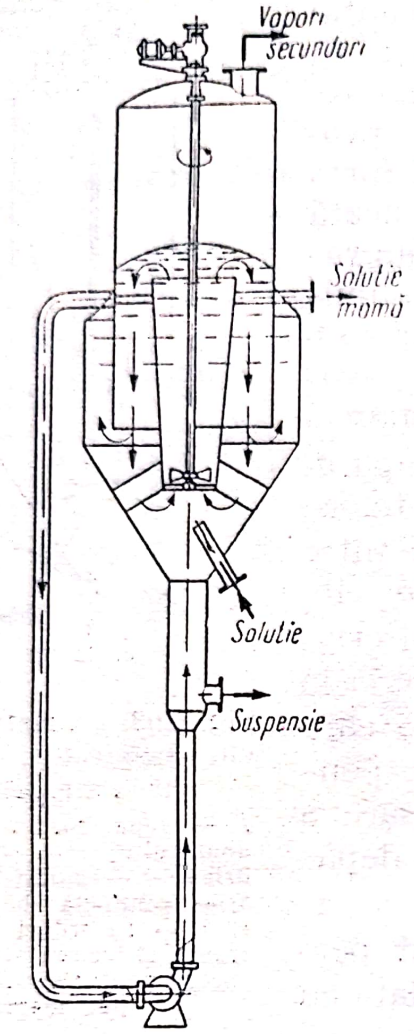


Fig. 104. Cristalizor cu vid, cu agitator și sistem de descărcare prin clasificarea cristalelor.

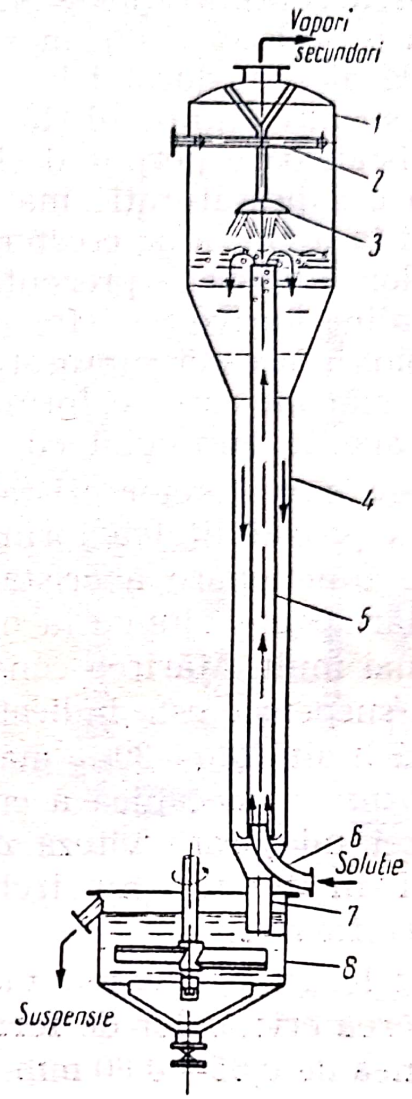


Fig. 105. Cristalizor cu vid și circulație naturală a soluției :

1 — separator; *2* — dispozitiv de stropire ; *3* — deflector; *4* — corpul aparatului; *5* — tub de circulație; *6* — racord pentru alimentarea cu soluție; *7* — conductă barometrică; *8* — închizător hidraulic cu agitator.

tiv de stropire *2*. Soluția de alimentare se introduce prin racordul *6* în tubul central *5*. Soluția în fierbere se ridică la partea superioară a tubului datorită scăderii presiunii. Întrucît în tub se formează o emulsie de vapori — lichid cu o densitate mai mică decît densitatea suspensiei, în spațiul inelar dintre tubul central și corpul cristalizorului apare o circulație naturală a soluției ; în sus pe tubul central și în jos în spațiul inelar. Cristalele formate se scurg pe con-

Scanned with OKEN Scanner

ducta barometrică 7 în închizătorul hidraulic, de unde se trimit la centrifugă.

Datorită acestei circulații, soluția fierbinte de alimentare se amestecă în tubul central cu soluția mamă răcită. Gradul de amestecare U se caracterizează prin cantitatea de soluție mamă care intră în tubul central raportată la unitatea de masă a soluției de alimentare adică :

$$U = \frac{G_m}{G_{al}} \qquad (45)$$

în care G_m și G_{al} sînt cantitatea de soluție mamă, respectiv de soluție de alimentare, care intră în tubul de circulație (în kg/s).

Pentru aparatele cu circulație naturală gradul de amestecare este egal de obicei cu 10—12, iar temperatura soluției după amestecare este cu 5—6 °C mai ridicată decît temperatura de fierbere în separator. Dimensiunea medie a cristalelor obținute, de exemplu la cristalizarea $NaNO_3$, este de 0,30—0,35 mm.

Cea mai mare viteză de circulație în tubul central (de exemplu 0,3—0,4 m/s) se obține dacă capătul lui superior se amplasează cu 100—150 mm sub nivelul soluției care fierbe în separator.

Pentru prevenirea formării crustelor, suprafețele interioare ale separatorului, precum și capătul superior al tubului de circulație pe o distanță de 1,5—2,0 m se polizează pînă la o clasă de precizie de ▽ 8.

Față de cristalizoarele cu recirculare descrise, aparatul cu tub central se deosebește prin simplitatea construcției, deoarece pentru realizarea circulației nu sînt necesare nici agitatorul cu elice, nici pompa. Lipsa elementelor în mișcare din aparat, exclude necesitatea folosirii presetupei și reduce la minimum eroziunea mecanică a cristalelor.

Cristalizorul cu ejector (pompă cu jet) (fig. 106) reprezintă o construcție puțin modificată a aparatului descris anterior [66—68]. Singura lui deosebire constă în faptul că soluția de alimentare se introduce printr-un ejector, a cărui duză este montată în capătul ștuțului de alimentare, iar drept cameră de amestecare servește partea inferioară a tubului de circulație. Datorită simplității sale, ejectorul nu complică construcția cristalizorului și în același timp face ca circulația soluției să devină mai stabilă, mărește forța sa motrice și ridică gradul de amestecare U pînă la 15—18, micșorînd prin aceasta suprasaturația la cristalizare și prin urmare, probabilitatea incrustării pereților aparatului.

Scanned with OKEN Scanner

Într-o cercetare special efectuată [69] s-a arătat că la o presiune asupra duzei ejectorului de peste 60—100 kN/m² (în funcție de dimensiunea duzei) fierberea lichidului în tubul central duce chiar la scăderea vitezei de circulație, pe seama rezistenței emulsiei de vapori-lichid. În aceste condiții, mărirea vitezei de circulație se poate obține prin scoaterea zonei de fierbere din tub prin ridicarea nivelului de lichid în separator. Același rezultat poate fi obținut prin lărgirea capătului superior al tubului sub forma unui difuzor evazat.

Cristalizor fără închidere hidraulică. În aparatele cu închidere hidraulică scăderea vidului chiar cu 5—10 mm Hg duce la întreruperea circulației, la căderea tuturor cristalelor din aparat în închizătorul hidraulic, iar pentru intrarea în regim normal de funcționare este necesară o nouă pornire a aparatului. Această deficiență este înlăturată în cristalizorul fără închidere hidraulică (fig. 107) care se deosebește prin modul de descărcare a suspensiei [70, 71].

Partea inferioară a corpului aparatului este închisă de fundul *1*, suspensia se evacuează prin conductele de descărcare a pulpei *2* și *3* care în partea superioară sînt legate, prin intermediul țevii *4*, de spațiul de vapori al separatorului. Pompa *5* aspiră suspensia din cristalizor. La o astfel de descărcare a suspensiei se asigură nivelul constant al soluției în separator, indiferent de variațiile posibile ale mărimii presiunii remanente *.

Legarea conductelor *2*, *3* și *4* este mai indicat să se facă printr-un vizor (v. fig. 107, detaliul *B*) cu două sticle de observație prin care se poate urmări în mod nemijlocit evacuarea suspensiei din cristalizor, ceea ce ușurează în mod substanțial controlul funcționării lui.

Locul de cuplare a conductei *2* cu corpul cristalizorului se execută la o asemenea distanță de la fundul *1*, încît la oprirea accidentală a aparatului acest loc să nu fie acoperit cu cristale depuse. La pornirea ulterioară a cristalizorului sarea sedimentată este antrenată ușor în circulație și se evacuează din aparat.

Pompa *5* se amplasează la o asemenea distanță de separator încît presiunea soluției asupra presetupei să fie aproximativ egală cu cea atmosferică. Aceasta permite micșorarea înălțimii totale a instalației de cristalizare față de cea cu închizător hidraulic, respectiv cu 2—4 m pentru aparatele industriale. Amplasarea pompei mai sus, cu scopul de a reduce înălțimea totală a cristalizorului nu este indicată, deoa-

---

* Scurgerea simplă a suspensiei din separator, printr-un preaplin, evitînd conductele de descărcare a pulpei *2* și *3*, nu se recomandă, deoarece tocmai aici se află zona de suprasaturație maximă a soluției. Prin urmare, în acest loc este posibilă acoperirea cu sare a racordului de scurgere.

Scanned with OKEN Scanner

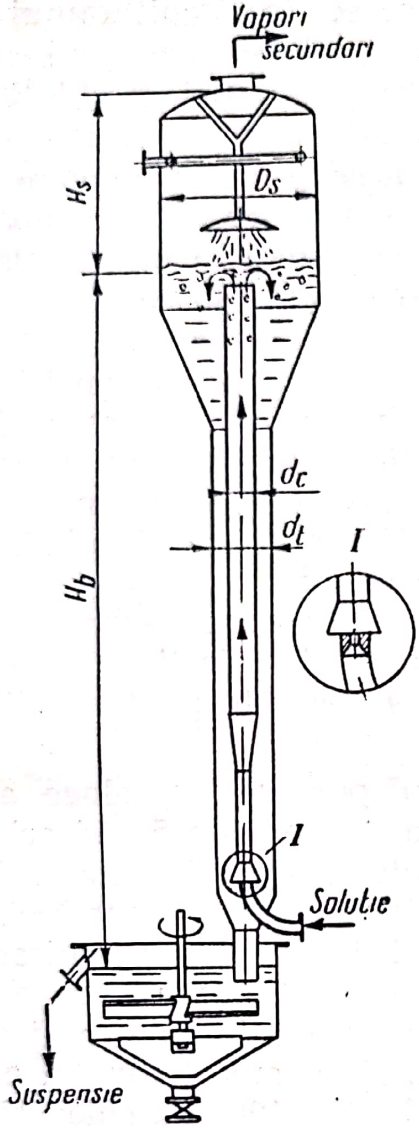


Fig. 106. Cristalizor cu vid, cu recirculare și ejector.

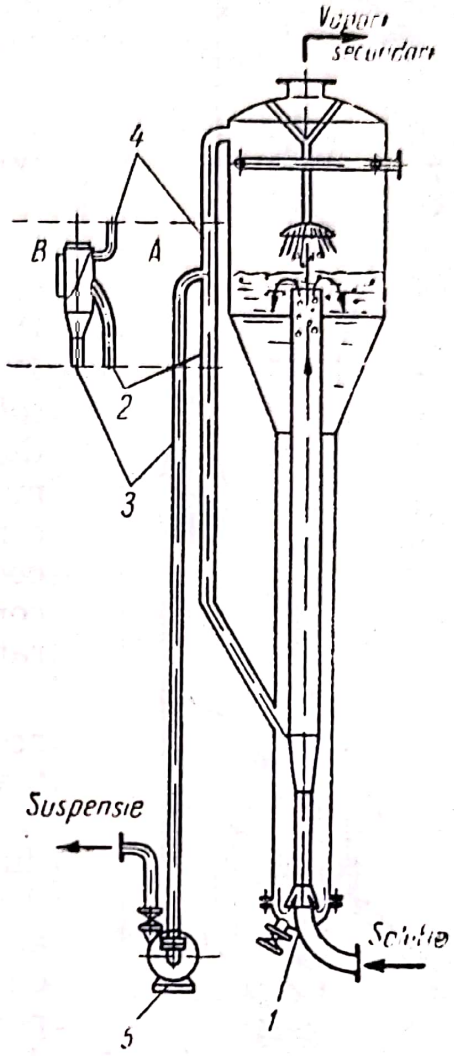


Fig. 107. Cristalizor cu vid și recirculare, fără închidere hidraulică :

1 — fundul aparatului ; *2*, *3* — conducte de descărcare a pulpei; *4* — conductă de legătură; *5* — pompă.

rece în acest caz în presetupa pompei se face vid, ceea ce necesită o etanșare mult mai bună.

Cristalizor cu circulație forțată. Toate cristalizoarele cu tub central, descrise pînă aici, necesită introducerea continuă a soluției de alimentare, deoarece în caz contrar în aparat se întrerupe circulația suspensiei. La exploatarea acestor cristalizoare apar anumite neajunsuri. Pe lîngă aceasta, la o circulație naturală (intensificată chiar și

Scanned with OKEN Scanner

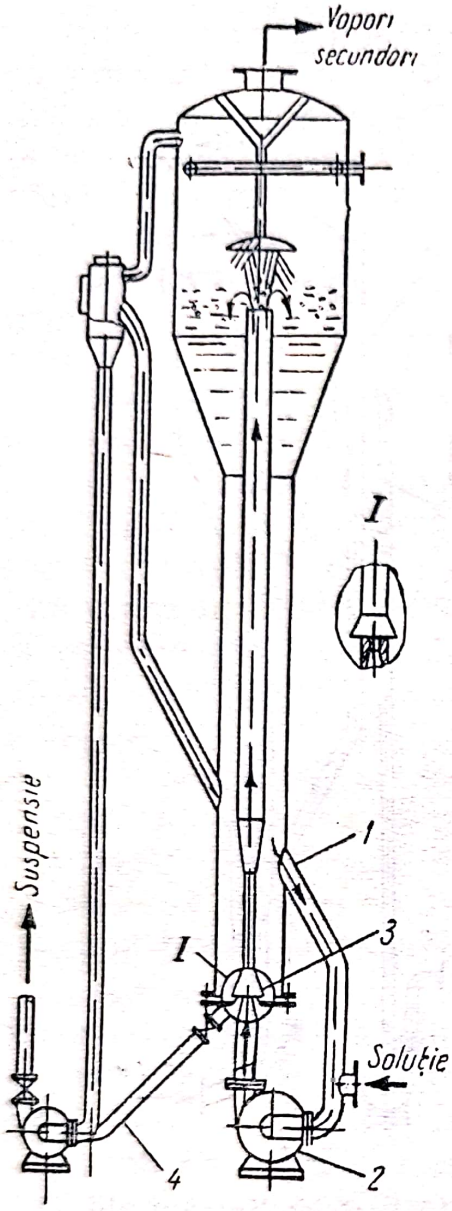


Fig. 108. Cristalizor cu vid și circulație forțată :

1 — conductă de circulație suplimentară; *2* — pompă centrifugă de recirculare; *3* — ejector; *4* — conductă de scurgere.

cu introducerea în circuit a unui ejector) nu se poate obține un grad mare de amestecare a soluției fierbinți cu cea mamă și, prin urmare, nici nu se poate reduce suprasaturația în zona de fierbere pînă la o valoare nepericuloasă (din punct de vedere al formării crustelor).

Pentru a evita neajunsurile enumerate, a fost conceput cristalizorul cu circulație forțată a suspensiei [72, 73]. Particularitatea sa caracteristică (fig. 108) constă în amestecarea prealabilă a soluției fierbinți cu cea mamă într-o conductă suplimentară de circulație *1* și alimentarea soluției în aparat prin pompa centrifugă *2* ceea ce permite ridicarea coeficientului de injecție a ejectorului *3;* conducta *4* servește pentru golirea aparatului.

Debitul pompei *2* se alege astfel ca aceasta să întreacă de 5—15 ori cantitatea de soluție de alimentare. În acest caz, soluția fierbinte se amestecă în conducta de circulație *1* cu o cantitate considerabilă de soluție mamă ; se observă o amestecare și mai intensă în ejectorul *3*. Gradul total de amestecare în acest caz poate fi de 60—100 sau chiar 150—200, de aceea supraîncălzirea soluției în zona de fierbere reprezintă doar zecimi de grade. Această supraîncălzire corespunde unei suprasaturații extrem de reduse la cristalizare, ceea ce înlătură complet depunerea sării pe pereți fără nici o altă măsură prealabilă (polizarea suprafeței, încălzirea ei, stropirea cu condens etc.).

Variația debitului de alimentare a soluției sau întreruperea provizorie a alimentării nu influențează circulația care este asigurată de pompa *2* cu funcționare continuă.

Din neajunsurile acestui tip de cristalizare fac parte eroziunea mecanică a cristalelor la trecerea lor frecventă prin pompă, precum și consumul de energie pentru realizarea circulației.

Scanned with OKEN Scanner

În cercetări special efectuate [74, 75] au fost studiate legile după care funcționează cristalizoarele cu recircularea suspensiei. S-a constatat [75] că modificarea regimului de funcționare a cristalizoarelor cu vid în limite destul de largi (debit, viteza de circulație a suspensiei și concentrația fazei solide) practic nu influențează dimensiunea medie a cristalelor de produs. Mărimea lui d_m este determinată în principal de turația rotorului pompei. Pentru a evita eroziunea mecanică vizibilă a cristalelor, turația pompei nu trebuie să depășească 40—60 rad/s (380—570 rot/min), iar viteza de circulație a suspensiei în aparat trebuie să fie de cel mult 1,5—2,0 m/s.

În fig. 109 drept exemplu este prezentată variația [75] dimensiunii medii a cristalelor de $NaNO_3$ obținute pe cale experimentală în procesul de cristalizare în vid, în funcție de productivitatea cristalizorului în sare, viteza de circulație a soluției w și concentrația cristalelor în suspensie k, la turații ale rotorului pompei n diferite. Din figură se vede că mărimea d_m în cazul cînd restul condițiilor sînt egale, este determinată numai de turația pompei. O oarecare micșorare a lui d_m la $n>63$ rad/s (600 rot/min) cu reducerea productivității cristalizorului în sare G_{cr} (fig. 109, *a*), precum și cu creșterea conținutului de cristale în suspensie k (fig. 109, *c*) se explică prin creșterea duratei de ședere a cristalelor în aparate τ

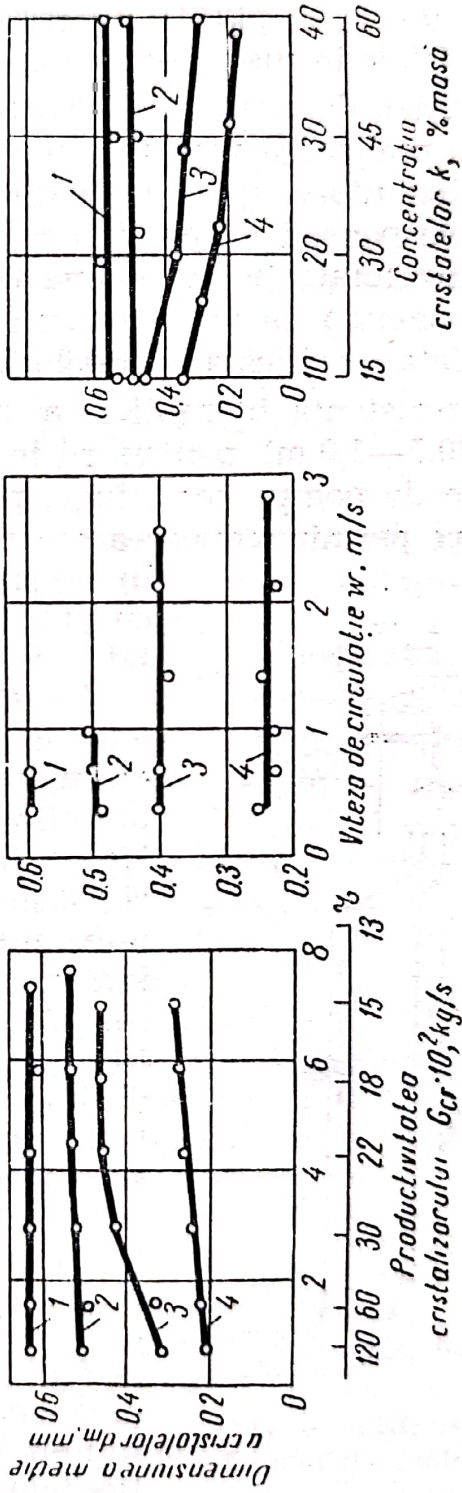


Fig. 109. Variația dimensiunii medii a cristalelor d_m cu productivitatea în sare a cristalizorului G_{cr} (*a*), cu viteza de circulație a soluției w (*b*) și cu concentrația cristalelor în suspensie k (*c*) la diferite turații ale rotorului pompei n (rad/s):
1 — n=47 (450 rot/min); 2 — n=63 (600 rot/min); 3 — n=100 (950 rot/min); 4 — n=150 (1450 rot/min); τ — durata de ședere a suspensiei în cristalizator (în min).

Scanned with OKEN Scanner

ceea ce măreşte numărul de treceri a fiecărui cristal prin pompă şi la turaţii ridicate duce la o eroziune mecanică sensibilă. Într-adevăr, productivitatea cristalizorului în sare s-a redus pe calea micşorării debitului de alimentare cu soluţie, ceea ce a cauzat creşterea duratei de şedere a cristalelor în aparat. Exact aceleaşi rezultate — mărirea lui τ — au fost obţinute în condiţiile experienţelor şi în cazul măririi conţinutului de cristale în suspensie.

S-a constatat de asemenea că prevenirea formării cristalelor în cristalizor se realizează prin mărirea gradului de amestecare U a soluţiei de alimentare cu cea mamă, prin asigurarea vitezelor mari de circulaţie a suspensiei w, precum şi a măririi în suspensie a suprafeţei cristaline totale fie pe seama creşterii concentraţiei cristalelor k, fie (la k=const.), în urma reducerii dimensiunii lor (în acest caz creşte suprafaţa specifică a cristalelor).

Întrucît rezistenţa hidraulică a circuitului acestor aparate nu este mare (0,5—1,0 m) pentru recirculare este indicat să se folosească în loc de pompe centrifuge, pompe cu elice (axiale) de joasă presiune, care permit reducerea consumului de energie de 1,5—2 ori. În acest caz circuitul în cristalizoarele cu vid şi cu recirculare poate fi cel arătat în fig. 110.

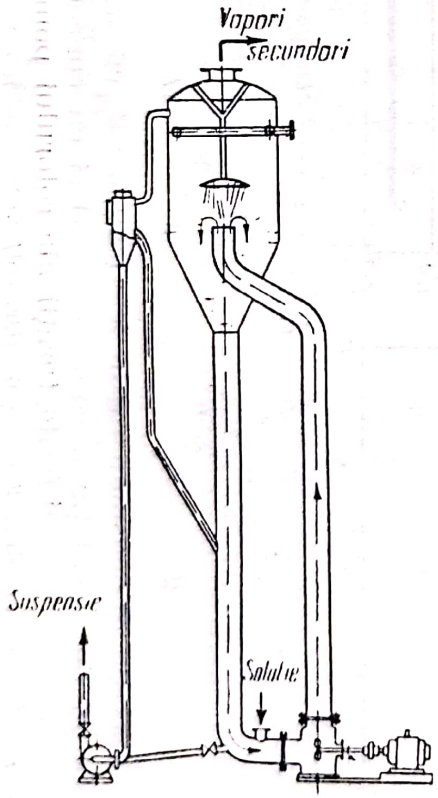


Fig. 110. Cristalizor cu vid şi cu recirculare cu pompă axială.

La stabilirea regimului de funcţionare a cristalizoarelor industriale şi la efectuarea lucrărilor de cercetare apare necesitatea determinării vitezei de circulaţie a suspensiei. Măsurarea ei nemijlocită este greoaie, deoarece aparatele obişnuite nu pot fi folosite pentru măsurarea vitezelor liniare şi a debitelor unor soluţii care cristalizează şi conţin o cantitate mare de fază solidă. Ţinînd seama de importanţa acestei probleme şi de tratarea ei insuficientă în literatura de specialitate, ne vom opri asupra ei în cele ce urmează.

În lucrările noastre, gradul de amestecare a fluxurilor şi viteza soluţiei în tubul central (în aparatele reprezentate în fig. 105—108) s-a calculat din bilanţurile de materiale şi termice ale operaţiilor de amestecare. Căldurile specifice ale soluţiei de alimentare, soluţiei

Scanned with OKEN Scanner

mamă și a soluției după amestecare se pot considera, cu un grad de precizie suficient, egale între ele, de aceea după rezolvarea sistemului de ecuații indicat se obține o expresie simplă pentru calculul coeficientului de amestecare [65] :

$$U = \frac{G_m}{G_{sol}} = \frac{t_{sol} - t_{am}}{t_{am} - t_m} \qquad (46)$$

din care rezultă că pentru determinarea valorii lui U este suficient să se cunoască indicațiile unor termometre (sau termocupluri) precis incluse în linia de alimentare cu soluție (t_{sol}), în separatorul cristalizorului (t_m) și în tubul central după amestecarea soluției (t_{am}).

Cunoscînd gradul de amestecare U și debitul volumetric al soluției de alimentare V_{sol} (m^3/s), se poate calcula ușor și viteza de circulație liniară w în tubul central [69] :

$$w = \frac{V_{sol}}{f_t} \cdot \frac{t_{sol} - t_m}{t_{am} - t_m}$$

în care f_t este aria secțiunii transversale a tubului, în m^2.

Într-o lucrare ulterioară [73], viteza de circulație a suspensiei în tubul central a fost determinată destul de exact cu ajutorul unui tub hidrodinamic special *1* (fig. 111) etalonat în prealabil cu apă. Lucrînd cu suspensie, tubul a fost spălat periodic cu apă prin ștuțurile *2*. Manometrul *3* în formă de U s-a umplut cu mercur sau cu tetraclorură de carbon în funcție de mărimea presiunii măsurate Δh.

În literatura de specialitate [76, 77] este de asemenea descris un aparat special de măsurare a fluxurilor pentru determinarea vitezei de circulație a suspensiei. În tuburile de circulație în care curgerea suspensiei are loc de sus în jos (v. fig. 102 și 110) se montează cu ajutorul flanșelor o bucată de țeavă *1* exact de același diametru (fig. 112), prevăzută cu două tăieturi longitudinale opuse și acoperite cu sticle de observație (vizor) *2*. În interiorul țevii se află un inel *3* sub formă de trunchi de con, agățat prin intermediul arcului *4* de suportul *5*. În funcție de viteza fluxului, inelul se deplasează în jos, întinzînd arcul. Poziția inelului se notează pe o scară specială, care se trece pe una din sticlele de observație și indică viteza de curgere a fluxului.

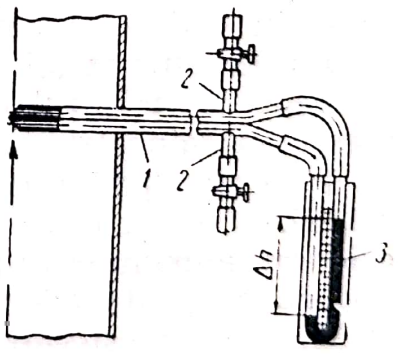


Fig. 111. Schemă de montare a tubului hidrodinamic în conducta de circulație :
1 — tub hidrodinamic; *2* — ștuț pentru alimentarea cu apă de spălare; *3* — manometru în formă de U.

Scanned with OKEN Scanner

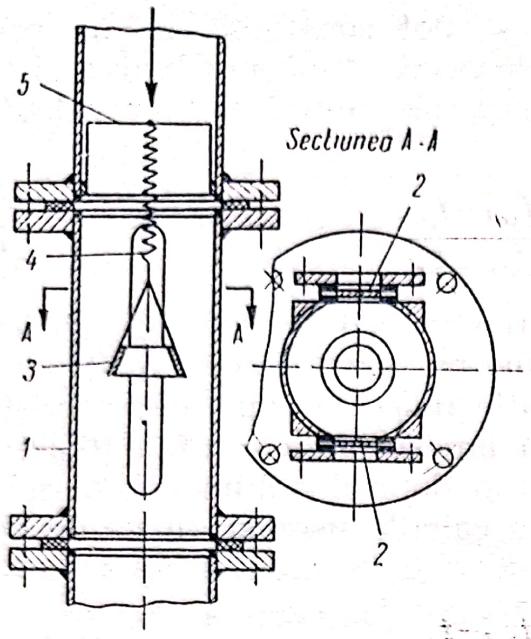


Fig. 112. Aparat cu arc pentru măsurarea curenților :
1 — corp; *2* — vizor; *3* — inel conic; *4* — arc; *5* — suport.

Astfel, cristalizoarele cu vid și recirculare pot fi considerate de mare perspectivă pentru cristalizarea din soluții. Ele se caracterizează prin simplitatea execuției și a deservirii, au o productivitate înaltă și permit obținerea unui produs cu cristale destul de mari. Folosind aceste aparate, se înlătură opririle pentru îndepărtarea crustelor ; etanșeitatea totală a acestor aparate creează condiții bune de lucru, sub aspectul tehnico-sanitar, pentru personalul de deservire, ceea ce are o deosebită importanță pentru industriile chimice.

Calculul cristalizoarelor cu vid și recircularea suspensiei [69, 71]. Calculul constă în determinarea diametrelor separatorului D, corpului d_c și tubului central d_t, precum și a coloanei barometrice H și a înălțimii separatorului H_s (v. fig. 106).

La baza calculului diametrului tubului de circulație d_t stă viteza de circulație a soluției w, la alegerea căreia trebuie avute în vedere următoarele. În primul rînd, viteza de circulație trebuie să depășească considerabil viteza de sedimentare gravitațională a celor mai mari cristale. În al doilea rînd, cu ridicarea vitezei de curgere a soluției se micșorează probabilitatea formării crustelor pe pereții aparatului, în schimb crește eroziunea mecanică a cristalelor. În al treilea rînd, cu creșterea lui w se mărește rezistența hidraulică a circuitului și scade coeficientul de injecție a ejectorului [78, 79], prin urmare crește supraîncălzirea soluției și suprasaturația sa la cristalizare.

Pe baza datelor experimentale am reușit să stabilim că, pentru cristalizoarele cu circulație naturală (v. fig. 105), precum și pentru cele cu alimentarea prin ejector (v. fig. 106 și 107), drept viteză optimă se poate adopta $w = 0{,}4 \ldots 0{,}7$ m/s, căreia îi corespund coeficienții de amestecare U (sau coeficienții de injecție) de la 6—8 pînă la 15—20.

Aceasta se explică prin faptul că numai pe seama circulației naturale, la o presiune remantnă în separator de 5,33—6,27 kN/m^2 (40—20 mm Hg), nu se poate obține o viteză de peste 0,4 m/s. La circulația naturală intensificată prin funcționarea ejectorului, se

Scanned with OKEN Scanner

poate obține o viteză chiar de peste 0,7 m/s ; în acest caz crește însă vizibil rezistența circuitului care duce la scăderea coeficientului de injecție și, prin urmare, la mărirea suprasaturației soluției la cristalizare.

Dacă se neglijează pierderile de presiune pentru învingerea forțelor de frecare în zona de fierbere și pentru mărirea vitezei de deplasare a vaporilor, din cauza valorii lor reduse, atunci se poate scrie următoarea ecuație de bilanț a presiunilor :

$$\int_0^{H_f} \psi(H)\,dH + h_\varrho + \Delta p_e = \sum \zeta_H \frac{w^2}{2g} + \frac{\psi_f}{1-\psi_f} \cdot \frac{w^2}{g} \qquad (47)$$

în care : $\int_0^{H_f} \psi(H)dH$ este presiunea motrice a circulației naturale determinată de micșorarea densității amestecului de vapori-lichid în zona de fierbere ;

H_f — înălțimea zonei de fierbere ;

$\psi(H)$ — conținutul în volum de vapori la distanța H de capătul superior al țevii ;

h_ϱ — presiunea creată de diferența densităților lichidului în tubul de circulație la temperatura t_{am} și în corpul cristalizorului la temperatura soluției mame t_m (presiunea h_ϱ se ia în considerare numai pentru circuite cu rezistență mică) ;

Δp_e — presiunea realizată de ejector (dacă acesta lipsește, $\Delta p_e = 0$) ;

$\sum \zeta_H \frac{w^2}{2g}$ — presiunea care se pierde pentru învingerea forțelor de frecare și a rezistențelor locale în zonele circuitului fără fierbere ;

$\sum \zeta_H$ — suma coeficienților de rezistență din aceste zone) ;

$\frac{\psi_f}{1-\psi_f} \cdot \frac{w^2}{g}$ — presiunea care se pierde pentru accelerarea lichidului în zona de fierbere [80] ;

ψ_f — conținutul final de vapori la ieșirea din tubul de circulație).

Rezolvînd ecuația (47) în raport cu w obținem :

$$w = \sqrt{\frac{\int_0^{H_f} \psi(H)\,dH + \Delta p_e + h_\varrho}{0{,}5 \sum \zeta_H + \frac{\psi_f}{1-\psi_f}} \cdot g} \qquad (48)$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel pentru determinarea vitezei de circulație este necesar să se cunoască mărimea lui Δp_e, adîncimea de fierbere H_f și variația conținutului de vapori în lungul tubului.

S-a stabilit experimental că la o presiune remanentă de 4,0—5,0 kN/m² (30—40 mm Hg) adîncimea de fierbere H_f (m) depinde de supraîncălzirea soluției $\Delta t = t_{am} - t_m$ și de coeficientul de amestecare, conform ecuației empirice.

$$H_f = 0{,}000174\, U \Delta t^{2{,}5} \tag{49}$$

Variația conținutului real de vapori de-a lungul zonei de fierbere este corect caracterizată de ecuația :

$$\psi = \frac{H}{H + 0{,}008} \tag{50}$$

Cu ajutorul ecuațiilor (48)—(50) se poate determina viteza de circulație w și diametrul tubului central d_t prin metoda aproximațiilor succesive.

Adoptînd viteza de circulație w (în intervalul 0,4—0,7 m/s) și valoarea orientativă pentru diametrul tubului $d_t = 6\sqrt{V_{sol}}$ (în care V_{sol} este debitul de soluție de alimentare (m³/s) din ecuația (45) și relația :

$$w = \frac{4(G_m + G_{sol})}{\pi d_t^2 \rho_{susp}}$$

se determină coeficientul de amestecare :

$$U = \frac{\pi d_t^2 \rho_{susp} w'}{4 G_{sol}} - 1 \tag{51}$$

în care ρ_{susp} este densitatea suspensiei.

Dacă circulația se realizează cu ajutorul ejectorului, atunci după caracteristica lui se determină valoarea presiunii create de acesta Δp_e (79).

Mai departe, cunoscînd temperatura soluției după autoevaporare t_m (în funcție de diferența de temperatură și de presiunea remanentă în separator) și temperatura soluției de alimentare t_{sol}, precum și G_{sol} și U, din ecuația (46) se determină temperatura amestecului t_{am} în tubul central

$$t_{am} = \frac{t_{sol} + U \cdot t_m}{1 + U}$$

Scanned with OKEN Scanner

și apoi se calculează mărimea h^e

$$h_e = L\left(1 - \frac{\rho_{am}}{\rho_m}\right) \qquad (52)$$

în care L este lungimea tubului central ;

ρ_{am} și ρ_m sînt densitățile suspensiei în tubul central (la temperatura t_{am}) și în corpul cristalizorului (la temperatura t_m).

Din ecuațiile (49) și (50) se află mărimile H_f și ψ, după care se determină valoarea $\int_0^{H_f} \psi(H)\,dH$.

Valorile aflate pentru ψ, $\int_0^{H_f} \psi\,(H)\,dH$, Δp_e și h_e se înlocuiesc în ecuația (48), din care se calculează viteza de circulație w. Dacă $w = w'$ atunci calculul este terminat. Dacă însă $w \neq w'$, atunci se adoptă valoarea următoare pentru viteza de circulație., w'', egală cu valoarea obținută w și tot calculul se repetă. În acest fel se procedează pînă ce valoarea adoptată pentru viteza de circulație va fi suficient de apropiată de valoarea calculată cu ecuația (48).

Pentru a reduce rezistența circuitului, viteza soluției în corpul cristalizorului se poate lua egală cu 0,5 w. Atunci diametrul corpului :

$$d_c = d_t \sqrt{3} \approx 1{,}73\, d_t .$$

Diametrul separatorului D trebuie determinat pornind de la puritatea cerută vaporilor secundari. A. N. Krasikov și K. N. Șabalin [81] au arătat că pentru aparatele cu barbotare, a căror condiții de funcționare în ce privește antrenarea picăturilor sînt apropiate de condițiile de ieșire a amestecului de vapori-lichid din tubul de circulație a cristalizorului, în cazul absenței unor dispozitive de separare, coeficientul de purificare K_{pur} (raportul concentrației substanței în soluție față de concentrația ei în vapori) este în funcție de presiunea dinamică a vaporilor, adică :

$K_{pur} = f\left(\frac{w_v^2}{2}\rho''\right)$. Aceiași autori prezintă date experimentale asupra variației coeficienților de purificare cu viteza vaporilor în separator, la o presiune remanentă de 21,4 kN/m² (160 mm Hg).

Recalcularea la alte presiuni din separator se poate efectua cu ecuația [82] :

$$w_{lim} = A_0 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho''}} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\rho - \rho''}}$$

în care :

w_{lim} este viteza maximă admisă a vaporilor în separator (m/s) ;

ρ, μ, σ sînt densitatea (kg/m³), vîscozitatea dinamică (Ns/m²) și tensiunea superficială (N/m) a lichidului ;

Scanned with OKEN Scanner

ρ'' este densitatea vaporilor, (kg/m^3) ;

A_0 — un coeficient care se determină experimental pentru fiecare dispozitiv de separare.

La presiunea remanentă de 8,0 kN/m^2 viteza vaporilor poate fi de 6 m/s la $K_{pur} = 3 \cdot 10^3$ și 2,7 m/s la $K_{pur} = 7{,}5 \cdot 10^3$.

Pe baza valorii adoptate pentru viteza vaporilor w_p în separator, diametrul acestuia se determină univoc din relația :

$$D_s = \sqrt{\frac{4 V_p}{\pi w_p}}$$

în care V_p este debitul de vapori secundari evacuați din separator (m^3/s).

Înălțimea spațiului de vapori al separatorului H_s poate fi considerată egală cu diametrul său și de cel puțin 1,0 m.

Înălțimea totală a cristalizorului este determinată de mărimea H_s și de înălțimea coloanei barometrice H_b care se află din ecuația (44).

Pentru cristalizoarele cu vid și circulație forțată (v. fig. 108 și 110) se pot considera viteze optime vitezele mari de circulație ($w = 1{,}0 \ldots 2{,}0$ m/s), la care se micșorează probabilitatea formării crustelor pe pereți. Mărimea vitezei de circulație la valoare mai mare de 2,0 m/s nu este indicată, deoarece provoacă fărîmițarea mecanică vizibilă a cristalelor.

Întrucît folosirea pompelor pentru realizarea circulației asigură un grad foarte ridicat de amestecare, supraîncălzirea soluției și adîncimea fierberii au valori foarte mici. De aceea, forța motrice a circulației naturale și pierderile de presiune pentru accelerarea lichidului în zona de fierbere pot fi neglijate și ecuația (47) capătă aspectul :

$$\Delta p_e = \sum \zeta_H \frac{w^2}{2g} \qquad (53)$$

Calculul cristalizorului se efectuează în felul următor. În cazul în care se proiectează un cristalizor cu pompă cu elice (axială) (v. fig. 110), pompa se alege astfel ca debitul ei să depășească de 60—200 de ori debitul soluției de alimentare G_{sol}. În mod corespunzător se asigură un coeficient ridicat al gradului de amestecare $U = 60 \ldots 200$. Diametrele conductelor de circulație se aleg în așa fel încît viteza de scurgere a suspensiei să se afle în limitele 1,0—2,0 m/s.

În cazul în care se proiectează un aparat (v. fig. 108) cu pompă centrifugă și cu duză (ceea ce este justificat doar în cazul în care nu se poate găsi o pompă axială corespunzătoare debitului cerut pentru suspensia recirculată), pompa aleasă trebuie să asigure, la un randament maxim, un debit constant de (5 ... 15) Q_{Sol} . Atunci, coeficien-

Scanned with OKEN Scanner

tul de amestecare prealabilă în conducta de aspirație a pompei este $U_1 = 5 \ldots 15$. Cunoscînd debitul pompei, se determină presiunea, iar pe această bază se calculează duza ejectorului.

Gradul total de amestecare în aparat se determină cu relația :

$$U = U_1 \cdot U_2 = \frac{\pi d_1^2 w \rho_{susp}}{4 G_{sol}} = 1 \qquad (54)$$

în care U_2 este coeficientul de injecție al ejectorului.

Alegînd viteza de circulație W în limitele 1,0—2,0 m/s și adoptînd valoarea orientativă, $d_t = 6\sqrt{V_{sol}}$, din ecuația (54) se determină valorile pentru U și U_2.

Pe baza vitezei de circulație adoptate w și a valorii d_t, din ecuația (53) se determină presiunea Δp_e realizată de ejector. Cunoscînd mărimea presiunii pompei centrifuge și a ejectorului, după metodologia cunoscută [79] se determină coeficientul de injecție U_2'. Dacă valoarea ei coincide cu valoarea U_2, determinată din ecuația (54), atunci calculul se consideră terminat. Dacă însă $U_2' \neq U_2$, atunci se adoptă o nouă valoare pentru d_t și calculul se continuă pînă cînd se obține o suprapunere suficient de bună a valorilor U_2' și U_2.

Se prezintă mai jos un exemplu de calcul al cristalizorului cu vid și ejector (fig. 106) pentru cristalizarea bicromatului de potasiu, pe baza următoarelor date:

1) Pentru soluția de alimentare : debitul $V_{sol} = 8{,}34 \cdot 10^{-4}$ m³/s (3,0 m³/h), temperatura $t_{sol} = 100$ °C, concentrația în $K_2Cr_2O_7$ $a_1 = 0{,}2435$ părți de masă (ceea ce corespunde temperaturii de saturație de 90 °C) densitatea soluției ρ_{sol} este aproximativ egală cu densitatea suspensiei în aparat ρ_{susp} și reprezintă $\rho_{sol} = \rho_{susp} = 1\,400$ kg/m².

2) Presiunea remanentă în separator este de 2,67 kN/m² (20 mm Hg), la care corespunde temperatura soluției mame $t_m = 40$ °C la o concentrație în $K_2Cr_2O_7$ $a_2 = 0{,}0713$ părți de masă.

3) Cantitatea de apă autoevaporată $W = 9{,}45 \cdot 10^{-2}$ kg/s (34 kg/h).

4) Presiunea asupra duzei ejectorului $\Delta p_{sol} = 6$ m coloană de soluție sau $6 \cdot 1\,400 \cdot g = 82\,500$ N/m² = 82,5 kN/m².

Întrucît soluțiile industriale de bicromat de potasiu sînt aproape saturate cu clorură de sodiu, pentru prevenirea cristalizării NaCl, care ar impurifica produsul, toată apa care se evaporă la cristalizare se înapoiază în aparat sub formă de condensat. În acest caz productivitatea cristalizorului în sare G_{cr} se poate determina din ecuația (24).

$$G_{cr} = G_{sol} \frac{a_1 - a_2}{1 - a_2} = 8{,}34 \cdot 10^{-4} \frac{0{,}2435 - 0{,}0713}{1 - 0{,}0713} = 0{,}216 \text{ kg/s (750 kg/h).}$$

Scanned with OKEN Scanner

Calculul cristalizorului. 1. Se adoptă viteza de circulație $w=0{,}6$ m/s și diametrul tubului central :

$$d_t' = 6\sqrt{V_{sol}} = 6\sqrt{8{,}34 \cdot 10^{-4}} = 0{,}174 \text{ m}$$

Alegem cea mai apropiată țeavă standardizată cu dimensiunile 194×8 mm, respectiv $d_t = 0{,}178$ m.

2. Din ecuația (51) se determină gradul de amestecare a soluțiilor :

$$U = \frac{\pi \cdot 0{,}178^2 \; 0{,}6}{4 \cdot 8{,}34 \cdot 10^{-4}} - 1 = 17$$

iar apoi temperatura soluției după amestecare

$$t_{am} = \frac{t_{sol} + U t_{am}}{1+U} = \frac{100 + 17 \cdot 40}{1+17} = 43{,}3 \text{ °C}$$

și supraîncălzirea ei în separator $\Delta t = t_{am} - t_m = 43{,}3 - 40{,}0 = 3{,}3$ °C .

3. Se calculează apoi înălțimea coloanei barometrice a aparatului :

$$H_b = \frac{p_{at} - p_{rem}}{\rho_{susp} \cdot g} = \frac{98066 - 2670}{1400 \cdot 9{,}81} = 7{,}0 \text{ m}$$

iar din ecuația (52) se determină presiunea h_ϱ creată de diferența densităților suspensiei în tubul de circulație și în cristalizor.

Dacă în primă aproximație admitem că densitatea soluției variază cu temperatura la fel ca și densitatea apei, atunci obținem :

$$h_\varrho = 7{,}0 \left(1 - \frac{990{,}9}{992{,}1}\right) = 0{,}01 \text{m}.$$

4. Întrucît presiunea asupra duzei ejectorului are o valoare relativ mare, pentru intensificarea circulației este indicat ca zona de fierbere să fie scoasă din tub. În aceste condiții pierderile hidraulice de presiune în circuit ΔH_p vor fi * :

$$\Delta H_p = \left(\frac{\lambda L}{d} + 1\right) \frac{w^2}{2g} = \left(\frac{0{,}03 \cdot 7}{0{,}178} + 1\right) \frac{0{,}6^2}{2g} = 0{,}04 \text{m}$$

în care : λ este coeficientul de frecare ;
L — lungimea tubului central.

Deoarece o parte din aceste pierderi se compensează cu presiunea h_ϱ. ejectorului îi revine :

$$\Delta p_e = 0{,}04 - 0{,}01 = 0{,}03 \text{ m}.$$

5. Coeficientul maxim de injecție al ejectorului se determină cu relația [79, p. 129] :

$$\left(\frac{f_3}{f_{p_1}}\right) = 0{,}88 \frac{\Delta p_{sol}}{\Delta p_e}$$

în care : f_3 este secțiunea la ieșire din camera de amestec ;
f_{p_1} — secțiunea duzei.

---

* Pierderile hidraulice în corpul cristalizorului pot fi neglijate.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru condițiile prevăzute raportul optim al secțiunilor este :

$$\frac{f_3}{f_{p_1}} = 0{,}88\,\frac{6}{0{,}03} = 170$$

6. Presiunea creată de ejector se verifică după caracteristica lui [79, p. 127] :

$$\Delta p_e = \Delta p_{sol}\,\frac{2\varphi_1}{\varphi_3}\cdot\frac{f_{p_1}}{f_3}\left[K_1 + \left(K_2 - \frac{1}{2}\cdot\frac{\varphi_3}{\varphi_1}\right)\frac{f_{p_1}}{f_{H_2}}\cdot U^2 - \left(1 - \frac{1}{2}\,\frac{\varphi_3}{\varphi_1}\right)\frac{f_{p_1}}{f_3}\,(1+U)^2\right]$$

unde $f_{H_2} = f_3 - f_{p_1}$.

Pentru un ejector executat minuțios, se poate adopta :

$$K_1 = 0{,}834\ ;\ K_2 = 0{,}812\ ;\ \varphi_1 = 0{,}95\ ;\ \varphi_3 = 0{,}9$$

Astfel :

$$\Delta p_e = 0{,}6\,\frac{2\cdot 0{,}95}{0{,}9}\cdot\frac{1}{170}\left[0{,}834 + \left(0{,}812 - \frac{0{,}9}{2\cdot 0{,}95}\right)\frac{17^2}{169} - \right.$$

$$\left. - \left(1 - \frac{0{,}9}{2\cdot 0{,}95}\right)\frac{1}{170}\,(1+17)^2\right] = 0{,}03\ \text{m}$$

Deci, verificarea a confirmat că în condițiile de funcționare alese, ejectorul asigurînd coeficientul necesar de injecție $U = 17$, va creea o presiune $\Delta p_e = 0{,}03$ m, necesară pentru învingerea rezistenței hidraulice a circuitului $\Delta H'_p = 0{,}03$ m.

7. Calculul dimensiunilor ejectorului (fig. 113).

1) Pentru determinarea diametrului duzei d_{p_1} calculăm aria secțiunii sale f_{p_1} din ecuația [79, p. 124] :

$$f_{p_1} = \frac{G_{sol}}{\varphi_1}\sqrt{\frac{V_{sol}}{2\Delta p_{sol}}} = \frac{8{,}34\cdot 10^{-4}\cdot 1\,400}{0{,}95}\sqrt{\frac{1}{1\,400\cdot 2\cdot 82\,500}} =$$

$$= 8{,}1\cdot 10^{-5}\ \text{m}^2$$

în care V_{sol} este volumul specific al fluidului motor (m^3/kg).

Diametrul duzei

$$d_{p_1} = \sqrt{\frac{4}{\pi}\,f_{p_1}} = \sqrt{\frac{4}{\pi}\,8{,}1\cdot 10^{-5}} = 0{,}0102\ \text{m} = 10{,}2\ \text{m}$$

2) Diametrul camerei de amestec d_3 se determină cu relația :

$$d_3 = d_{p_1}\sqrt{\frac{f_3}{f_{p_1}}} = 0{,}0102\sqrt{170} = 0{,}133\text{m} = 133\text{mm}$$

3) Lungimea camerei de amestec l_K [79, p. 38] :

$$l_K = \frac{d_3}{2a}\left\{1 - \sqrt{\frac{f_{p_1}}{f_3}}\left[\frac{0{,}12\ U}{\left(\frac{f_3}{f_{p_1}} - 1\right) + \frac{U^2}{f_3/f_{p_1} - 1}} + 0{,}29\right]\right\} - l_c$$

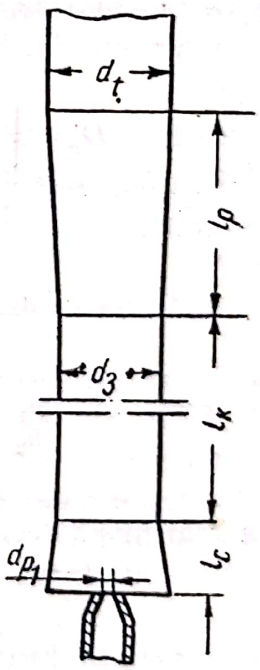


Fig. 113. Dimensiunile ejectorului.

Scanned with OKEN Scanner

în care l_c este distanța de la secțiunea de ieșire a duzei pînă la secțiunea de intrare în camera de amestec care se ia egală cu 0,5 ... 1,3 din d_3 :

a — constatăm experimentală, egală cu 0,05.

Adoptînd $l_c = 0{,}100$ m, avem :

$$l_K = \frac{0{,}133}{2 \cdot 0{,}05}\left\{1 - \sqrt{\frac{1}{170}}\left[\frac{0{,}12 \cdot 17}{(170-1)+\frac{17^2}{170-1}} + 0{,}29\right]\right\} - 0{,}1 = 1{,}2 \text{ m} = 1\,200 \text{ mm}$$

4) Lungimea difuzorului l_p se determină după unghiul de evazare 8—10° din relația $l_p = (6 \ldots 7)\,(d_t - d_3)$. Deci :

$$l_p = 6\ (0{,}178 - 0{,}133) = 0{,}270 \text{ m} = 270 \text{ mm}.$$

8. Calculul dimensiunilor principale ale cristalizorului (v. fig. 106).

1) Întrucît diametrul tubului central $d_t = 0{,}178$ m, diametrul corpului va fi :

$$d_c' = d_t \sqrt{3} = 0{,}178 \sqrt{3} = 0{,}308 \text{ m}.$$

Alegem o țeavă standardizată cu dimensiunile 325×8 mm respectiv :

$$d_c = 0{,}309 \text{ m}$$

2) Diametrul separatorului D_s se determină din ecuația debitului :

$$D_c = \sqrt{\frac{4\,V_{vap}}{\pi\, w_{vap}}}$$

Deoarece întregul condensat provenit din vaporii secundari se înapoiază în cristalizor, gradul de purificare a vaporilor secundari nu are importanță. Adoptăm viteza vaporilor în separator $w_{vap} = 5$ m/s.

Volumul specific al vaporilor v'' la presiunea de 2,67 kN/m² este egal cu 51,5 m³/kg, de aceea debitul vaporilor evacuați este :

$$V_{vap} = v'' W = 51{,}5 \cdot 9{,}45 \cdot 10^{-2} = 4{,}87 \text{ m}^3/\text{s}$$

Astfel, $D_c' = \sqrt{\frac{4 \cdot 4{,}87}{\pi\, 5}} = 1{,}11$ m sau rotunjind $D_c = 1{,}2$ m.

3) Considerăm că înălțimea separatorului H_s este egală cu diametrul lui, respectiv.

$$H_s = D_s = 1{,}2 \text{ m}$$

Înălțimea tubului H_t se determină din relația :

$$H_t = H_b - h_1 - h_2$$

în care : h_1 este nivelul soluției deasupra capătului superior al tubului ;

h_2 — distanța dintre capătul inferior al țevii și nivelul soluției în închizătorul hidraulic ; se consideră egală cu 0,3 m.

Pentru a scoate zona de fierbere din tub în separator este necesar ca h_1 să fie mai mare decît adîncimea de fierbere H_f, pentru determinarea căreia folosim ecuația (49) :

$$H_f = 0{,}000174 \cdot 17 \cdot 3{,}3^{2{,}5} = 0{,}059 \text{ m}$$

Adoptînd $h_1 = 0{,}1$;

$$H_t = 7{,}0 - 0{,}1 - 0{,}3 = 6{,}6 \text{ m}$$

Celelalte dimensiuni ale cristalizorului se adoptă constructiv.

Scanned with OKEN Scanner

APARATE PENTRU CRISTALIZAREA IZOTERMĂ

Cristalizarea sărurilor cu solubilitate inversă (sulfatul de sodiu, sodă), precum și a unor săruri cu solubilitate directă (clorură de sodiu, sulfatul de amoniu), a căror solubilitate variază relativ puțin cu temperatura, se realizează pe calea îndepărtării unei părți din dizolvant prin evaporarea soluției. În acest caz, bineînțeles, se observă concentrarea impurităților în soluție, ceea ce scade puritatea produsului cristalin care se obține ulterior și într-o serie de cazuri limitează aplicarea acestei metode de cristalizare.

La cristalizarea izotermă procesele de evaporare și de cristalizare se unesc într-o singură operație ce se efectuează în evaporatoare, ale căror construcții și regim de lucru sînt adaptate pentru condițiile de separare din soluție a unor substanțe sub formă de cristale. Problemele principale care trebuie să fie soluționate la construcția și exploatarea acestor evaporatoare sînt: obținerea unui produs cu cristale relativ mari, prevenirea formării crustelor pe pereții interiori ai aparatului, în special pe suprafețele de transfer termic, înlăturarea pietrei depuse pe suprafața de încălzire.

Evaporarea soluțiilor este de obicei un proces intens, ceea ce condiționează un grad înalt de suprasaturație la cristalizare și, prin urmare, formarea unui produs cu cristale mărunte. Pentru mărirea dimensiunii cristalelor, intensitatea evaporării este micșorată uneori artificial, iar pentru obținerea unui produs cu cristale deosebit de mari se folosesc evaporatoare cu strat fluidizat.

Măsurile care se iau pentru a nu se forma depuneri de sare pe suprafețele de transfer termic sînt: mărirea vitezei de circulație a soluției în aparat, scoaterea zonei de fierbere din țevile de încălzire și menținerea unei cantități constante de cristale în suspensia recirculată (cel puțin 5—10% masă). Toate aceste măsuri vor fi examinate mai amănunțit la descrierea fiecărui tip de aparat.

Soluțiile supuse evaporării, pe lîngă substanța de bază, conțin de obicei, diferite impurități minerale și organice, prezente în apa industrială [83] sau ajunse în soluții în urma operațiilor tehnologice anterioare. Cu ridicarea temperaturii, la fierberea soluției are loc ori

Scanned with OKEN Scanner

descompunerea ireversibilă a unora dintre aceste impurităţi (silicaţi, aluminaţi, carbonaţi etc.) ori cristalizarea din soluţie a impurităţilor care au o solubilitate inversă ($CaSO_4$, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$). În acest caz produsele insolubile de descompunere şi impurităţile cristalizate se depun în locurile cele mai încălzite, respectiv pe suprafeţele de transfer termic, formînd un strat de piatră, aderent puternic. Acest strat, ca şi stratul de cruste de sare, creează o rezistenţă termică suplimentară şi micşorează considerabil coeficientul total de transfer de căldură datorită conductivităţii termice reduse a acestor depuneri. Pentru înlăturarea pietrei, cît şi pentru prevenirea formării crustelor, se iau următoarele măsuri :

1) se măreşte viteza de curgere liniară a soluţiei care cristalizează, prin recircularea ei multiplă în ţevi [84, 85] ;

2) se introduc în soluţie particule solide de aceeaşi compoziţie chimică ca şi piatra care se depune [86, 87]. În acest caz piatra se va depune mai ales pe suprafaţa formată a cristalelor de însămînţare ;

3) se introduc în aparat agenţi de dezincrustare — substanţe cu caracter coloidal (agar-agar, gelatină, clei etc.) — care reduc viteza de depunere a pietrei pe suprafeţele de transfer termic. Mecanismul prin care ele acţionează nu este studiat încă suficient. Se poate presupune însă că ele, absorbindu-se pe suprafaţa de transfer termic, previn corodarea ei, ceea ce favorizează depunerea pietrei şi formarea crustelor [88, 89] şi, pe lîngă aceasta, creează pe suprafaţă un strat cu caracter coloidal care îngreunează formarea germenilor cristalini pe pereţi.

Măsurile indicate nu garantează de obicei înlăturarea completă a depunerilor de piatră pe suprafeţele de încălzire, ele doar reduc viteza de formare a acestora. Mai devreme sau mai tîrziu aparatul trebuie oprit pentru curăţire, care poate fi efectuată cu metode mecanice, hidromecanice, chimice şi combinate.

C u r ă ţ i r e a m e c a n i c ă a suprafeţei se face cu ajutorul burghiilor, periilor şi frezelor, fixate pe un arbore elastic, cu turaţie mare. Această metodă este foarte laborioasă, nu asigură îndepărtarea completă a pietrei şi poate provoca deteriorarea pereţilor aparatului.

M e t o d a h i d r o m e c a n i c ă folosită pentru îndepărtarea pietrei friabile, constă în suflarea aburului sau a apei fierbinţi sub presiune în ţevile fierbătoare.

M e t o d a c h i m i c ă de curăţire a suprafeţei de încălzire constă în tratarea depunerilor cu acizi (clorhidric, cromic) sau cu alte soluţii active. În funcţie de compoziţia chimică a pietrei se folosesc soluţii alcalino-sodice, fosfatice, acide şi acide-sodice [46]. Cea mai răspîndită metodă de îndepărtare a pietrei constă în tratarea suprafeţei

Scanned with OKEN Scanner

acoperite cu piatră cu o soluție diluată de acid clorhidric. În metodele de curățire cu acizi, chiar cu adăugarea în soluție, de inhibitori — incetinitori de coroziune (urotropină, formalină și altele) — există pericolul de corodare a metalului.

Metoda combinată constă în spălarea ei, la început cu acid în așa fel ca să nu se dizolve toată depunerea. Pelicula „de apărare" subțire care rămîne pe pereți devine friabilă și poroasă și în continuare poate fi îndepărtată ușor pe cale mecanică.

Măsurile de prevenire a depunerilor de piatră și diferitele metode de îndepărtare a lor de pe suprafețele de transfer termic sînt amănunțit descrise în literatura de specialitate [25, 46, 90]. Menționăm doar că în ultimul timp pentru îndepărtarea pietrei au început să fie folosite ultrasunetele * [91, 92].

După regimul de lucru se deosebesc evaporatoare cu funcționare periodică și continuă.

Evaporatoarele cu funcționare periodică se întrebuințează rar, în special în fabricații de mică capacitate, precum și în cazurile în care procesul de cristalizare trebuie efectuat ocazional. De aceea, acestea nu vor fi examinate aici. Menționăm doar că pentru evaporare se folosesc, de obicei, aparate cu manta și cu serpentină (asemănătoare celor reprezentate în fig. 70 și 71), uneori schimbătoare de căldură tubulare. Toate funcționează ori cu nivel variabil de soluție (la încărcarea aparatului pe șarje), ori cu nivel constant de soluție (în cazul adăugării soluției în timpul operației de evaporare). Descrierea mai amănunțită a acestor aparate și a regimului lor de lucru se poate găsi în literatura de specialitate [12, 45, 46].

În industriile chimice moderne de mare tonaj se folosesc evaporatoare cu funcționare continuă. Dintre numeroasele tipuri constructive de evaporatoare, folosite în industrie, doar cîteva și-au găsit utilizarea pentru evaporarea soluțiilor care cristalizează. Ele pot fi împărțite în cristalizoare cu circulație naturală sau forțată a soluției și în aparate cu strat fluidizat.

1. EVAPORATOARE CU CIRCULAȚIE NATURALĂ

În cele ce urmează se examinează construcția evaporatoarelor în care circulația soluției se realizează pe seama diferenței de densitate a suspensiei între diferitele zone ale circuitului.

* Într-o serie de cazuri această metodă este eficientă pentru prevenirea formării depunerilor [18, 93]. La evaporarea soluțiior care cristalizează însă, după cum s-a mai arătat, ea nu poate fi utilizată, deoarece provoacă micșorarea pronunțată a dimensiunilor cristalelor obținute.

Scanned with OKEN Scanner

Aparat cu tub interior de circulaţie

Cea mai simplă construcţie o are evaporatorul cu tub interior de circulaţie (fig. 114) folosit uneori pentru cristalizarea izotermă. În corpul *6*, între două plăci tubulare sînt fixate ţevile *7*, formînd camera de încălzire, în centrul căreia se află tubul de circulaţie *8*. Aburul pentru încălzire se introduce în spaţiul intertubular, iar condensul rezultat se evacuează în partea de jos printr-o oală de condens. Alimentarea cu soluţie se face prin dispozitivul de stropire *4* direct pe pereţii separatorului *5*, ceea ce scade probabilitatea formării pe cea a crustelor.

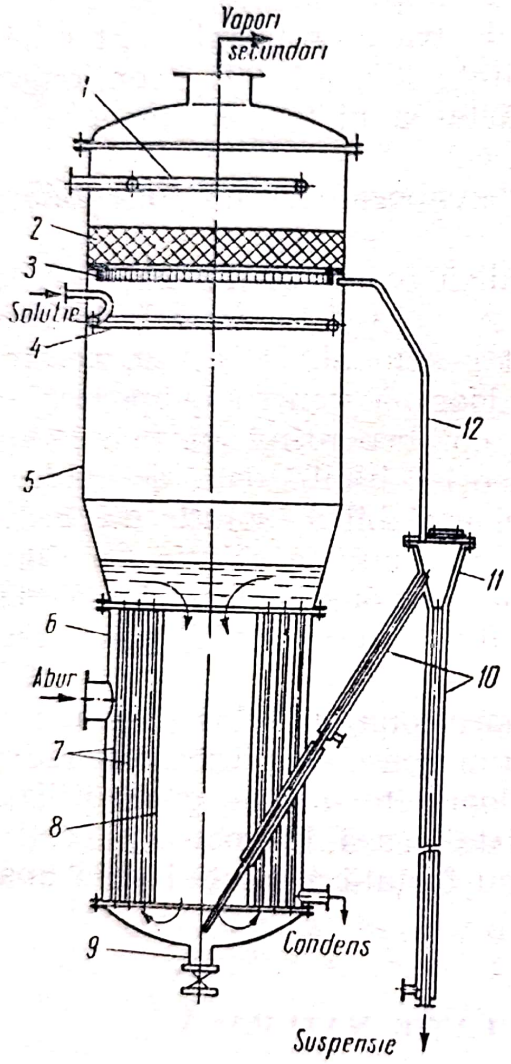


Fig. 114. Evaporator cu tub interior de circulaţie :
1 — dipozitiv de stropire; *2* — umplutură din inele Raflhig ; *3* — deflector cu jaluzele; *4* — inel perforat; *5* — separator; *6* — corpul camerei de încălzire; *7* — ţevi de încălzire; *8* — tub de circulaţie; *9* — racord pentru golirea aparatului; *10* — conducte pentru evacuarea pulpei; *11* — vizor; *12* — ţeavă de legătură

Deoarece în tubul central unităţii de volum de soluţie îi revine o suprafaţă de transfer termic mai mică, amestecul de vapori-lichid are aici o densitate mai mare decît în ţevile fierbătoare, ceea ce provoacă circulaţia naturală în aparat : descendenţă în tubul central şi ascendenţă prin ţevile fierbătoare.

Vaporii secundari, trecînd prin deflectorul cu jaluzele *3* şi umplutura din inele Raschig mărunte *2*, intră în condensator. Acest dispozitiv de separare permite obţinerea unui coeficient de purificare a vaporilor $K_{pur} \approx \approx 10^5$ la viteza vaporilor în separator sub 3 m/s şi presiunea atmosferică, respectiv la 6 m/s şi 11 m/s şi presiunea remanentă, de 21,3 kN/m^2 (160 mm Hg) şi respectiv 8,0 kN/m^2 (60 mm Hg) [81, 94].

Suspensia se scurge din aparat în centrifugă prin conductele de evacuare a pulpei * *10*, legate între ele prin vizorul *11*, în care prin intermediul ţevii *12* se menţine aceeaşi presiune ca şi în separator.

---

* Scurgerea suspensiei printr-un preaplin prezintă dezavantajul înfundării rapide cu sare a ştuţului de scurgere.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a preveni incrustările, conductele de evacuare a pulpei şi vizorul sînt prevăzute cu manta în care se introduce apă fierbinte. Vizorul are, de asemenea, sticlă de observaţie pentru supravegherea descărcării suspensiei din aparat.

Dispozitivul de stropire *1* serveşte la spălarea umpluturii şi a separatorului cu jaluzele, iar racordul *9*, la golirea aparatului.

Diametrul ţevilor fierbătoare pentru evaporarea soluţiilor care cristalizează se ia de 50—75 mm, diametrul tubului de circulaţie se alege din condiţia rezistenţei totale minime faţă de viteza de circulaţie, în care scop secţiunea lui se alege aproximativ egală cu suma secţiunilor tuturor ţevilor de încălzire. Lungimea ţevilor de obicei nu depăşeşte 1,5—1,8 m.

Viteza de circulaţie a soluţiei depinde, în mare măsură, de nivelul soluţiei în aparat şi de diferenţa de temperatură între aburul care condensează şi soluţia care fierbe. Valoarea maximă a vitezei (circa 0,9 m/s) se obţine în cazul în care nivelul soluţiei se află cu 100—300 mm deasupra plăcii tubulare superioare [95]. Prin vizorul *11* se menţine nivelul constant al soluţiei în aparat.

Coeficientul total de transfer de căldură K, în medie este egal cu 300—700 $W/m^2 \cdot grd$ sau 250—600 $kcal/m^2 \cdot h \cdot grd$, ajungînd uneori la mărimea de 1 200—1 500 $W/m^2 \cdot grd$ sau 1 000—1 300 $kcal/m^2 \cdot h \cdot grd$, în funcţie de proprietăţile soluţiei care cristalizează, a presiunii în separator etc. În urma formării crustelor pe suprafeţele de transfer termic, mărimea lui K se micşorează substanţial.

Evaporatoarele cu tub interior de circulaţie se utilizează pentru cristalizarea sărurilor cu solubilitate directă (de exemplu, pentru evaporarea soluţiilor de $NaNO_3$, a siropurilor de zahăr). Vitezele reduse de circulaţie a soluţiei, fierberea ei în ţevi, cantitatea relativ redusă de cristale care circulă în aparat — toate acestea favorizează acoperirea treptată cu sare a suprafeţelor de transfer termic şi necesită oprirea periodică a aparatului pentru spălare. În funcţie de sarea care cirstalizează şi de regimul de lucru al evaporatorului, durata de funcţionare între două spălări poate varia de la 10—15 ore pînă la cîteva zile.

Aparat cu încălzitor suspendat

După modul de circulaţie, evaporatorul cu încălzitor suspendat (fig. 115) aminteşte construcţia anterioară. Prin centrul corpului 5, printr-o presetupă trece ţeava *4* aducînd abur în camera de încălzire care are un corp independent 7, suspendat liber pe suporţii *8* pentru eliminarea solicitărilor termice în aparat. În scopul realizării circulaţiei naturale, este prevăzut un spaţiu inelar între corpul aparatului

Scanned with OKEN Scanner

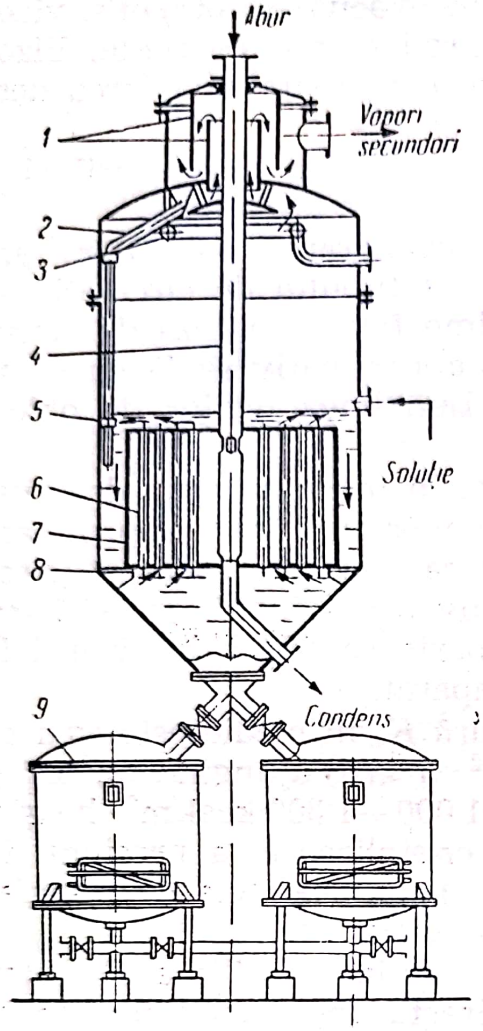


Fig. 115. Evaporator cu încălzitor suspendat :

1 — separator de picături; *2* — țeavă pentru scurgerea picăturilor reținute; *3* — dispozitiv de stropire; *4* — conductă de abur; *5* — corpul aparatului; *6* — țevi de încălzire; *7* — corpul camerei de încălzire; *8* — consolă (suport); *9* — filtru.

și cel al camerei de încălzire. În acest spațiu suspensia slab emulsionată coboară, împingînd în sus amestecul mai ușor de vapori — lichid aflat în țevi.

Vaporii secundari, trecînd prin separatorul de picături * *1*, părăsesc aparatul iar picăturile de soluție reținute se întorc prin țeava *2* în camera de încălzire. Cristalele se colectează în partea inferioară a fundului conic și se evacuează într-unul din cele două filtre *9* care funcționează cu schimbul ; în timp ce într-unul se filtrează suspensia, din celălalt se descarcă produsul cristalin. Pentru spălarea periodică a aparatului cu apă este prevăzut dispozitivul de stropire *3*.

În comparație cu construcția anterioară acest aparat asigură o circulație mai stabilă.

Întrucît în locurile de fixare a plăcilor tubulare de corp lipsesc garniturile, care de obicei sînt repede distruse în mediu alcalin, aparatele cu încălzitor suspendat se utilizează în principiu la cristalizarea soluțiilor alcaline. Față de construcția anterioară aceste aparate sînt însă mai complicate.

Aparat cu încălzitor exterior

Dintre toate aparatele de circulația naturală a soluției, cea mai sigură în exploatare este evaporatorul cu încălzitor exterior (fig. 116). Acesta constă din camera de încălzire *4* și separatorul *2*, legate între ele prin conductele de circulație *3* și *6*. În țevile de încălzire soluția este supusă unei presiuni suplimentare, cea a coloanei de lichid care se află în conducta ascendentă *3*, de aceea vaporizarea intensă începe doar la trecerea soluției supraîncălzite în conducta ascendentă și în separator.

* Acest separator de picături care acționează prin inerție, influențează vizibil purificarea vaporilor doar la viteze de deplasare reduse ale acestora în separator (la presiunea atmosferică, de exemplu sub 1 m/s) [94].

Scanned with OKEN Scanner

În separator are loc separarea amestecului de vapori-lichid : vaporii secundari se evacuează prin racordul *1*, iar suspensia, compusă din soluția mamă și cristale, prin conducta *6* intră în colectorul de sare *5*. În partea conică a colectorului de sare cristalele se sedimentează și periodic sau continuu se evacuează spre centrifugă. Soluția mamă cu cristalele cele mai mărunte se întoarce din colectorul de sare în camera de încălzire, recirculîndu-se astfel de mai multe ori în aparat.

Scoaterea zonei de vaporizare din țevile de încălzire este o metodă sigură de prevenire a depunerii crustelor doar la cristalizarea sărurilor, a căror solubilitate crește cu ridicarea temperaturii. Această măsură este însă insuficientă la evaporarea soluțiilor de săruri cu solubilitatea inversă, deoarece tocmai în apropierea suprafeței de transfer termic se formează starea de suprasaturație. În afară de aceasta, în conducta ascendentă, în care soluția fierbe în mod intens și se menține suprasaturația ei maximă, probabilitatea formării crustelor este mare, independent de caracterul solubilității sării.

Pentru a evita depunerea crustelor pe pereții separatorului, este indicat ca suprafețele sale interioare să fie polizate, pereții lor să fie supuși vibrațiilor mecanice de joasă frecvență [22, 96], iar soluția de alimentare să fie introdusă printr-un dispozitiv de stropire (v. fig. 114). Volumul mare de soluție în separator favorizează eliminarea eficientă a suprasaturației și micșorează probabilitatea formării crustelor în conducta *6* [86].

În cazul existenței colectorului de sare se poate evacua din aparat o suspensie mai concentrată, ușurînd funcționarea centrifugei. În acest caz, se reduce însă conținutul de cristale în suspensie recirculată și, prin urmare, crește pericolul formării cristalelor pe pereții aparatului. De aceea, din circuit se exclude foarte des colectorul de sare (fig. 117), ceea ce favorizează creșterea concentrației cristalelor în suspensie și eliminarea suprasaturației apărute în soluție.

Pentru menținerea nivelului constant al soluției în separator, suspensia se evacuează prin vizorul *1*, în care prin intermediul țevii *2*, se menține aceeași presiune ca și în separator.

Lungimea țevilor de încălzire în aparatele de acest tip se alege de 3—4 și chiar 5—7 m, iar diametrul lor de peste 50 mm. În funcție de lungimea țevilor, de diferența utilă de temperatură și de presiunea în separator, viteza de circulație a soluției în țevi variază de la 1,2—1,5 pînă la 1,8—2,0 m/s. Coeficientul de transfer de căldură este în medie de 950—1 400 $W/m^2 \cdot grd$ sau 800—1 200 $kcal/m^2 \cdot h \cdot grd$, ajungînd uneori la 2 100 $W/m^2 \cdot grd$ sau 1 800 $kcal/m^2 \cdot h \cdot grd$.

Pentru a reduce rezistența circuitului, raportul secțiunii conductei ascendente față de secțiunea țevilor de încălzire se ia în limitele

Scanned with OKEN Scanner

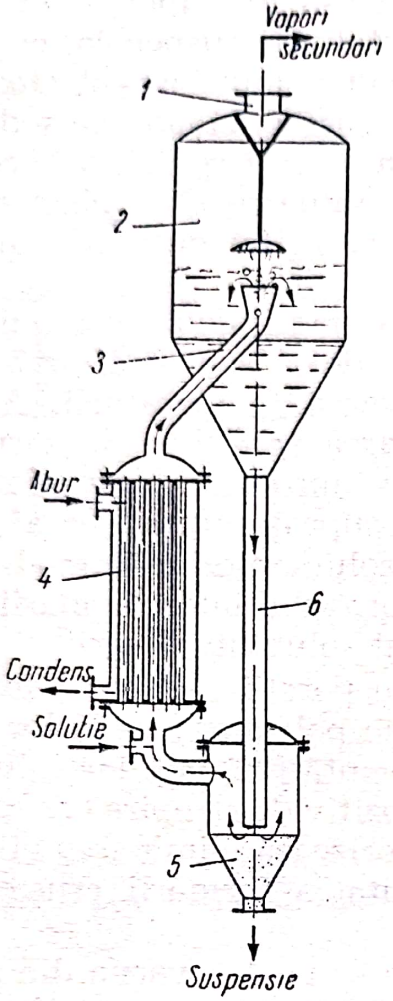


Fig. 116. Evaporator cu încălzitor exterior și cu colector de sare :
1 — racord pentru vaporii secundari; *2* — separator; *3*, *6* — conducte de circulație; *4* — camera de încălzire; *5* — colector de sare.

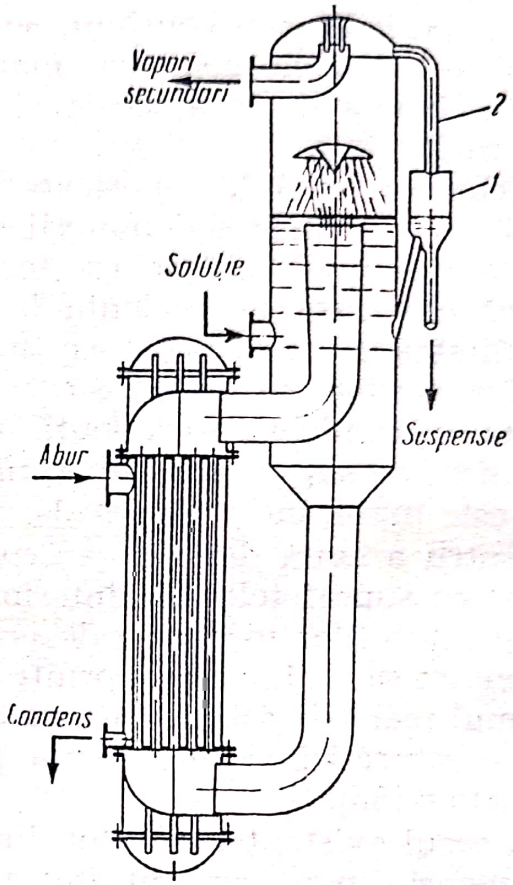


Fig. 117. Evaporator cu încălzitor exterior fără colector de sare :
1 — vizor ; *2* — țeavă de legătură.

1,5—2,0, ceea ce corespunde măririi volumului emulsiei formate din vapori și lichid. În același scop, capătul superior al conductei ascendente se face ușor evazat.

Dacă se evaporă soluții spumante, atunci conducta ascendentă se execută cu îngustare, iar încărcarea termică a aparatului se mărește în așa fel încît viteza redusă a vaporilor în conductă să fie de peste 10 m/s (la presiunea atmosferică în separator). Această viteză este suficientă pentru distrugerea mecanică a spumei [86].

Evaporatoarele cu încălzitor exterior se utilizează larg atît pentru cristalizarea sărurilor cu solubilitate directă (de exemplu, sulfatul de

Scanned with OKEN Scanner

amoniu [97]), cît şi pentru cele cu solubilitate inversă (de exemplu, pentru evaporarea leşiilor aluminoase cu separarea din ele a sodei şi a sulfatului de sodiu [86]). Aceste aparate sînt comode în exploatare, deoarece amplasarea camerei de încălzire în afara aparatului uşurează repararea ei, iar la nevoie, şi curăţirea ţevilor. În cazul în care, datorită condiţiilor de lucru este necesară oprirea relativ frecventă a aparatului pentru curăţirea ţevilor sau pentru reparaţii, la un separator pot fi legate două sau mai multe camere de încălzire, dintre care una poate fi de rezervă.

Neajunsul evaporatoarelor cu circulaţie naturală este viteza de curgere relativ redusă a lichidului, de aceea nu se poate întotdeauna preveni formarea crustelor. În afară de aceasta, viteza de circulaţie depinde în mare măsură de constanţa alimentării şi a parametrilor aburului de încălzire. Pe de altă parte, pentru menţinerea unor viteze de circulaţie pe cît posibil mai mari, trebuie realizată o diferenţă apreciabilă de temperatură între aburul de încălzire şi soluţie (pînă la 20—25 °C), ceea ce nu permite modificarea încărcării termice a aparatului în sensul micşorării acesteia, cu scopul de a obţine un produs cu cristale mai mari. Evaporatoarele cu circulaţie forţată a soluţiei nu prezintă aceste neajunsuri.

2. EVAPORATOARE CU CIRCULAŢIE FORŢATĂ

S-a menţionat că mărirea vitezei de curgere a soluţiei în aparate este una din metodele generale folosite pentru a evita formarea crustelor. Aceasta se referă în special la evaporarea soluţiilor care cristalizează [3].

Într-o lucrare special efectuată [98] asupra evaporării soluţiilor de săruri cu solubilitate directă şi inversă s-a arătat că viteza de formare a cristalelor pe suprafaţa de transfer termic este funcţie de gradul de turbulenţă a soluţiei în curgere. Aceasta din urmă, la rîndul său, determină intensitatea transferului de căldură. Rezultă deci că la aceeaşi viteză de formare a cristalelor pe suprafaţă, există o legătură între numărul lui Reynolds (Re) şi încărcarea termică (q_{cr}). Creşterea turbulenţei fluxului scade viteza de formare a cristalelor. Astfel, pentru soluţiile de Na_2SO_4, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ şi alte cîteva, această legătură se exprimă prin relaţia :

$$q_{cr} = K\,\mathrm{Re}^{0,43}$$

în care q_{cr} este solicitarea termică a suprafeţei, corespunzătoare unei anumite viteze convenţionale de formare a cristalelor ;

K — constantă, dependentă de natura soluţiei şi a suprafeţei de transfer termic.

Scanned with OKEN Scanner

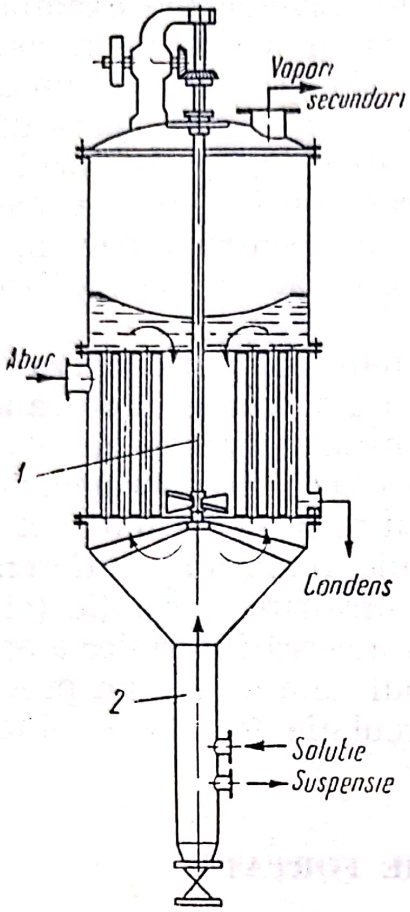


Fig. 118. Evaporator cu agitator cu elice :
1 — agitator cu elice; *2* — țeava de scurgere.

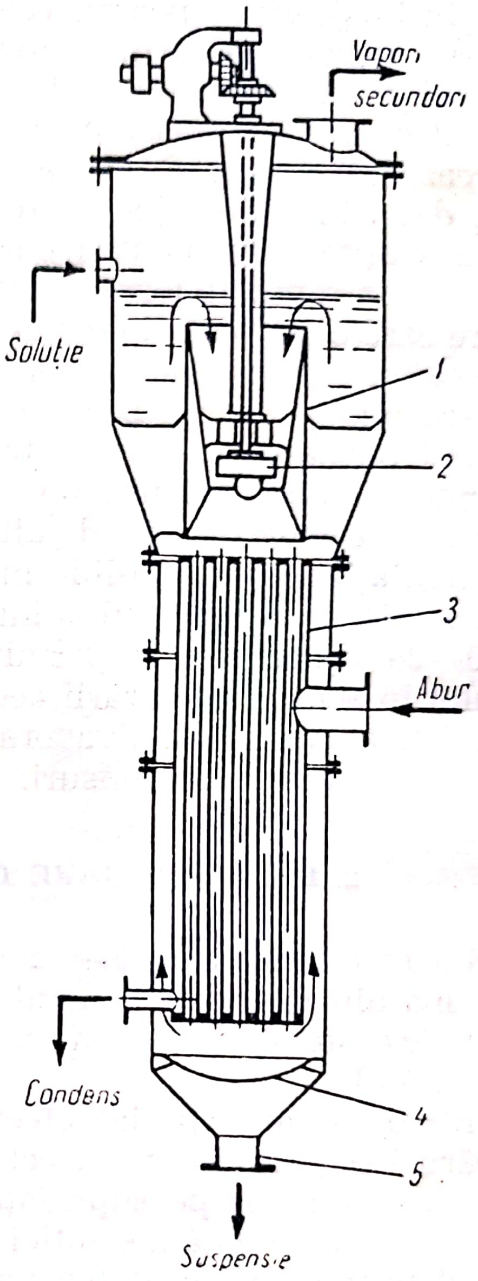


Fig. 119. Evaporator cu circulație forțată și cu încălzitor suspendat :
1 — difuzor; *2* — agitator cu elice; *3* — camera de încălzire ; *4* — deflector ; *5* — racord pentru evacuarea suspensiei.

Din această ecuație rezultă că, prin creșterea turbulenței fluxului se poate mări încărcarea termică, fără modificarea vitezei de formare a crustelor. La aceleași concluzii s-a ajuns și în alte lucrări [99, 100]. Astfel, creșterea vitezei de circulație a soluției în aparat micșorează probabilitatea formării crustelor și mărește siguranța funcționării.

Circulația forțată în evaporatoare se realizează cu pompe speciale care se amplasează în afara sau în interiorul aparatului și pot asigura orice viteză de curgere a soluției.

În aparate cu dimensiuni reduse, pentru realizarea circulației pot fi folosite agitatoare cu elice cu turație mare. Una din aceste con-

Scanned with OKEN Scanner

strucții, reprezentată în fig. 118, este un evaporator cu țevi scurte și tub central de circulație, prevăzut cu un agitator cu elice *1*. Țeava de scurgere *2* servește la evacuarea din aparat a celor mai mari cristale, iar cristalele mărunte sînt antrenate în recirculare de fluxul ascendent al soluției de alimentare. Partea inferioară a cotului de decantare servește la reținerea bucăților de sare relativ mari, care se pot desprinde de pe suprafețele interioare ale aparatului și se descarcă periodic prin racordul inferior.

În fig. 119 este prezentată o variantă perfecționată a acestui tip de aparat, cu țevi mai lungi și cu cameră de încălzire suspendată. Circulația în aparat se realizează cu ajutorul agitatorului cu elice *2*, amplasat deasupra camerei de încălzire *3*. Pentru a crea un flux uniform de suspensie și pentru reducerea rezistențelor hidraulice, pompa este prevăzută cu difuzorul *1*, iar sub camera de încălzire este amplasat peretele deflector *4*. Cristalele care se formează circulă în aparat și se evacuează împreună cu soluția mamă prin racordul *5*.

Este mai simplu și mai sigur în exploatare aparatul cu încălzitor exterior (fig. 120), în care pentru circulația soluției se folosește pompa *1*, amplasată în afara aparatului. Soluția de alimentare, introdusă în conducta *2*, se amestecă cu o cantitate mare de soluție mamă recirculată, după care intră în camera de încălzire *3*. Valoarea redusă a supraîncălzirii lichidului, precum și prezența conductei ascendente *4* înlătură fierberea soluției. Încălzirea are loc în țevile de încălzire, în partea superioară a conductei *4* și în separatorul *5*. Pentru prevenirea depunerilor de sare, conducta ascendentă se plasează uneori cu 1,0—1,5 m sub nivelul soluției. Astfel, vaporizarea are loc în separator.

Suspensia se evacuează prin vizorul *6* care permite menținerea nivelului constant al soluției în separator. Existența camerei de încălzire exterioare, pe lîngă avantajele de exploatare (acces liber pentru supraveghere și reparație), permite să se realizeze introducerea tangențială, lină a amestecului de vapori-lichid în separator, ceea ce îmbunătățește separarea vaporilor de picăturile de lichid.

Viteza optimă de circulație a soluției prin țevile de încălzire este de 2,0—3,0 m/s. La viteze mai mici este posibilă depunerea sării pe suprafața de transfer termic. Mărirea vitezei de circulație nu este economică din cauza creșterii considerabile a rezistenței hidraulice în circuit, prin urmare și a consumului de energie pentru acționarea pompei. Pe lîngă aceasta, la viteza de curgere a soluției mai mare de 3,0—3,5 m/s devine vizibilă eroziunea mecanică a cristalelor.

Pentru a micșora fărîmițarea cristalelor în pompa de recirculare, turația rotorului nu trebuie să depășească 50—60 rad/s, sau

Scanned with OKEN Scanner

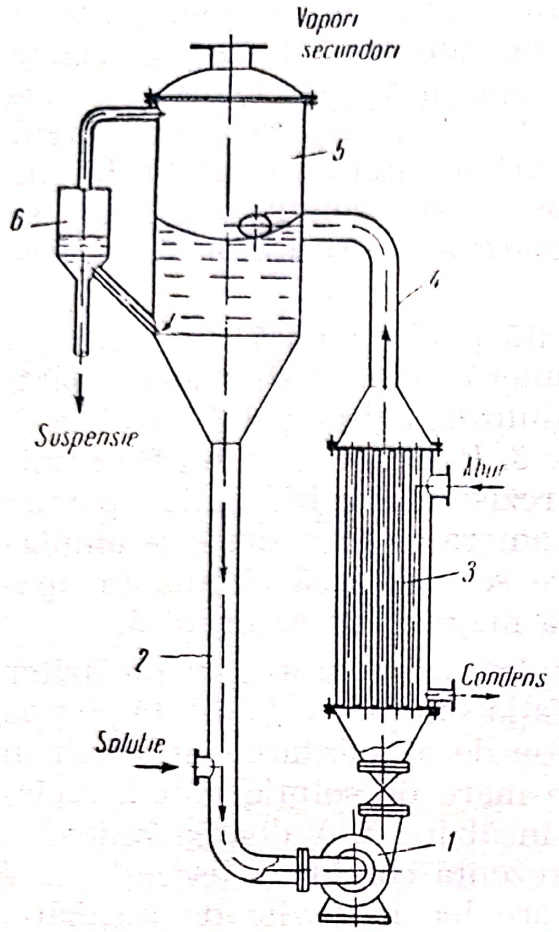


Fig. 120. Evaporator cu circulație forțată și cu încălzitor exterior:
1 — pompă de recirculare; *2* — conducta descendentă; *3* — cameră de încălzire; *4* — conductă ascendentă; *5* — separator; *6* — vizor.

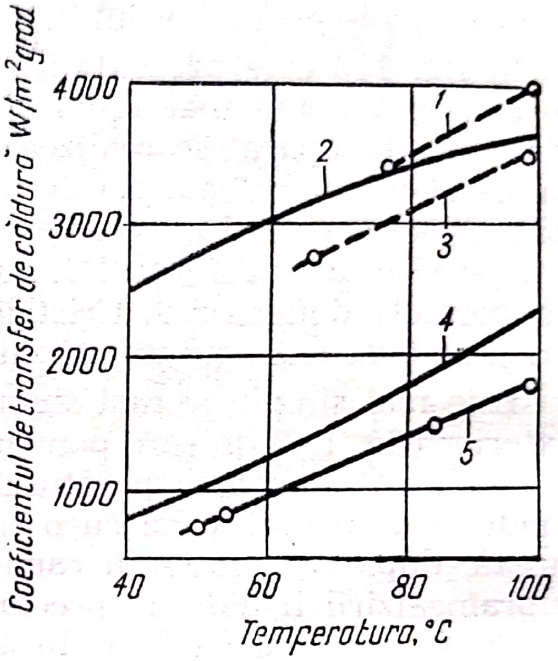


Fig. 121. Variația coeficientului de transfer de căldură K la evaporatoarele cu recirculare forțată în funcție de temperatura de fierbere a soluției t și de viteza de scurgere prin țevile de încălzire w:
1 — w=2,0 m/s; *2* — w=1,4 m/s; *3* — w=1,3 m/s; *4* — w=0,9 m/s; *5* — w=0,8 m/s. Curbele *4* și *5* se referă la aparate cu agitator cu elice.

480—570 rot/min. Întrucît rezistența circuitului nu este mare, este indicat să se folosească pompe cu elice care au un debit mare și un consum de energie relativ redus.

Valorile coeficienților de transfer de căldură pentru aparatele cu circulație forțată la evaporarea soluțiilor care cristalizează, în funcție de temperatura de fierbere a soluției și de viteza ei de curgere în țevi sînt prezentate în fig. 121 [101, 102]. După cum rezultă din datele prezentate, obținute pentru suspensia recirculată care conține 10—20% greutate cristale, aparatele se caracterizează prin valori ridicate ale coeficientului de transfer termic.

Scanned with OKEN Scanner

Un mare avantaj al aparatelor de acest tip, după cum s-a mai menţionat, îl constituie posibilitatea de reglare a procesului de evaporare. Deşi aceste evaporatoare se caracterizează prin coeficienţi de transfer de căldură cu valori mari, totuşi viteza procesului poate fi redusă după dorinţă prin micşorarea diferenţei utile de temperatură pînă la cîteva grade (5—3 °C şi chiar mai puţin), ceea ce permite obţinerea unui produs cu cristale relativ mari.

Vitezele mari de circulaţie a suspensiei, care conţine o cantitate mare de cristale, împiedică depunerea sărurilor pe suprafeţele interioare ale aparatului.

Avantajele menţionate au făcut ca aceste aparate să fie larg utilizate pentru evaporarea soluţiilor din care cristalizează săruri atît cu solubilitate directă, cît şi cu solubilitate inversă [103]. În comparaţie cu aparatele cu circulaţie naturală, aceste cristalizoare necesită cheltuieli de exploatare mai mari din cauza consumului de energie pentru realizarea circulaţiei.

În alte ţări [101, 102] se utilizează o variantă constructivă puţin modificată a evaporatoarelor cu circulaţie forţată şi cu încălzitor exterior. Particularitatea ei (fig. 122) constă în prezenţa cotului de

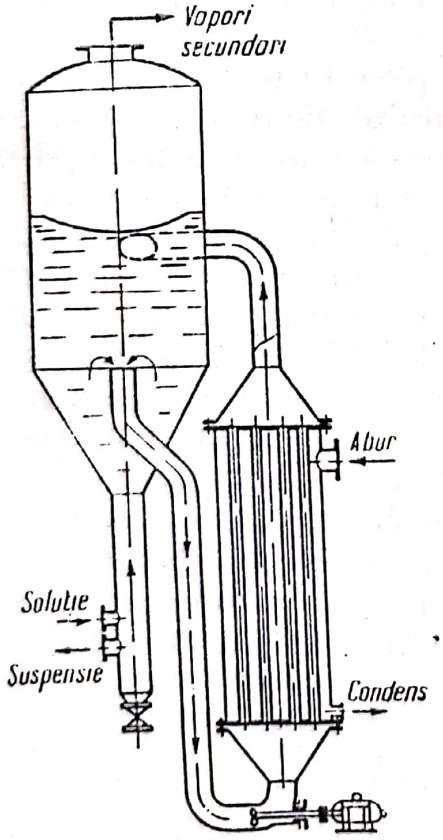


Fig. 122. Evaporator cu circulaţie forţată, încălzitor exterior şi cot de decantare.

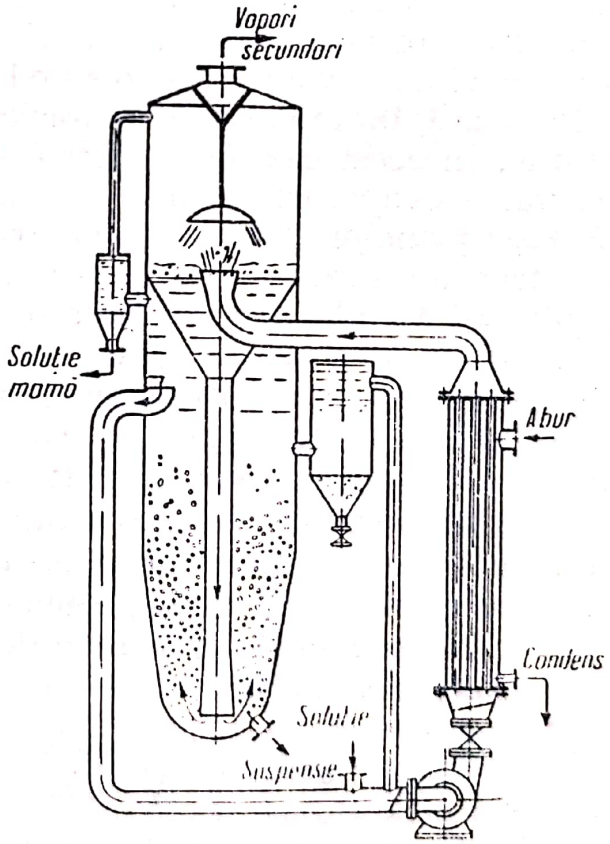


Fig. 123. Evaporator cu strat fluidizat.

Scanned with OKEN Scanner

decantare, prin care se descarcă numai cristalele cele mai mari, iar cele mărunte sînt antrenate de fluxul ascendent de soluție de alimentare înapoi în circuit, pentru creșterea lor în continuare.

3. EVAPORATOARE CU STRAT FLUIDIZAT

Evaporatoarele cu strat fluidizat sînt destinate obținerii produselor cu cristale mari și reprezintă aparate cu circulație forțată a soluției, cuprinzînd în circuit corpul în care cristalele sînt menținute în stare fluidizată.

Construcția aparatului este dată în fig. 123; se deosebește de cristalizorul cu vid cu strat fluidizat descris anterior (v. fig. 100), doar prin prezența camerei de încălzire în care căldura necesară pentru evaporarea dizolvantului se transmite printr-o suprafață de transfer termic.

Cristalizoarele-evaporatoare se execută de regulă în construcție închisă. În ele se poate obține un produs cristalin cu dimensiunea medie a cristalelor de 0,6—1,0 mm pînă la 1,5—2,0 mm, însă în ce privește productivitatea acestui tip de aparat, care funcționează la o suprasaturație relativ scăzută, aceasta este mult mai mică decît a evaporatoarelor de altă construcție.

Calculul evaporatoarelor pentru cristalizare se efectuează în mod asemănător calculului pentru evaporatoarele obișnuite. În acest caz însă, pentru obținerea unor cristale mai mari, intensitatea evaporării se micșorează uneori în mod artificial.

Relația principală de calcul pentru determinarea mărimii suprafeței de transfer termic F este ecuația (37). Mărimea Q se determină din bilanțul termic, iar coeficientul total de transfer de căldură K din ecuația (34) în care α_1 și α_2 sînt coeficienții parțiali de transmitere a căldurii de la agentul termic la perete și de la perete la soluție.

Coeficientul de transmitere a căldurii α_1 al vaporilor care condensează pe o țeavă verticală poate fi determinat în funcție de diferența Δt dintre temperatura vaporilor saturanți t_{sat} și temperatura peretelui t_p. Dacă această diferență $(t_{sat}-t_p)$ este egală sau mai mică decît o oarecare mărime critică t_{cr}, atunci pelicula de condensat se scurge pe țevi în regim laminar și pentru determinarea lui α_1 (în $W/m^2 \cdot grd$) se poate folosi relația [8]:

$$\alpha_1 = 1{,}15 \sqrt[4]{\frac{g\rho^2\lambda^3 r}{l\Delta t\mu}} = 2{,}04 \sqrt[4]{\frac{\rho^2\lambda^3 r}{l\Delta t\mu}}$$

în care λ, ρ, μ sînt conductivitatea termică ($W/m \cdot grd$), densitatea (kg/m^3) și viscozitatea (Ns/m^2) condensatului la temperatura medie a peliculei $\Delta t_m = 0{,}5\ (t_{sat}+t_p)$;

Scanned with OKEN Scanner

r este căldura de condensare a vaporilor la temperatura de saturație t_{sat} (J/kg) ;

l — înălțimea țevii pe care are loc condensarea (m).

Valoarea lui Δt_{cr} se determină din expresia :

$$\Delta t_{cr}=11\,920\frac{r}{l}\sqrt[3]{\frac{\lambda\mu}{g\rho^2c^4}}=5\,570\,\frac{r}{l}\sqrt[3]{\frac{\lambda\mu}{\rho^2c^4}}$$

în care c este căldura specifică a condensatului, J/kg · grd.

Dacă $\Delta t>\Delta t_{cr}$, atunci în partea inferioară a țevilor pelicula de condensat curge în regim turbulent și coeficientul de transmitere a căldurii este egal cu :

$$\alpha_1=0{,}0\,104\sqrt[3]{\frac{g\rho^2\lambda^2c}{\mu}}+\frac{41{,}7\lambda r}{c\Delta tl}=0{,}0222\sqrt[3]{\frac{\rho^2\lambda^2c}{\mu}}+\frac{41{,}7\lambda r}{c\Delta tl}$$

Valoarea coeficientului de transmitere a căldurii de la perete la soluția supusă evaporării α_2 poate varia în limite foarte largi. Aceasta depinde de un număr mare de factori : diferența de temperatură dintre perete și soluție $\Delta t'$; înălțimea nivelului soluției în țevi, încărcarea termică a aparatului q_{ap}, viteza de circulație a soluției, proprietățile sale fizico-chimice, concentrația cristalelor în suspensie etc. Datorită acestei dependențe complexe, pînă în prezent nu există ecuații generalizate pentru determinarea lui α_2 și la calculul aparatelor adesea se folosesc numai date experimentale.

Dacă în țevi are loc doar supraîncălzirea soluției (zona de fierbere este scoasă în conducta ascendentă sau în separator), valoarea lui α_2 poate fi determinată din ecuația (36) pentru transmiterea căldurii în cazul curgerii turbulente forțate a mediului.

La fierberea lichidului în țevi, pentru calculul coeficientului de transmisie a căldurii α_2, în literatura de specialitate [10, 11, 45, 104] sînt prezentate diferite relații, în special pentru cazul fierberii apei. Dacă aceste relații se folosesc pentru calculul fierberii soluțiilor, atunci se introduc diferiți coeficienți de corecție, determinați pe cale experimentală sau calculați pe baza proprietăților fizico-chimice ale soluției.

Prezentăm cîteva relații care pot fi folosite în calcule orientative.

Dacă diferența de temperatură între perete și soluție $\Delta t'<5$ grd, iar încărcarea termică $q_{ap}\leq 5\,800$ W/m² sau 5 000 kcal/m² · h, atunci coeficientul α_2 pentru aparatele cu circulație naturală se poate determina din ecuațiile pentru convecție naturală :

$$\mathrm{Nu}=f(\mathrm{Gr}\cdot\mathrm{Pr})^n$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\frac{\alpha l}{\lambda} = A\left(\frac{gl^3\rho^2\Delta t\beta}{\mu^2}\right)^n \left(\frac{c_p\mu}{\lambda}\right)^n$$

în care $Gr = \frac{gl^3\rho^2\Delta t\beta}{\mu^2}$ este criteriul lui Grashof (β — coeficientul de dilatare volumetrică a mediului, grd^{-1}).

Pentru intervalul $Gr \cdot Pr = 5 \cdot 10^2 \ldots 2 \cdot 10^7$

$$Nu = 0{,}54\ (Gr \cdot Pr)^{0{,}25}$$

Pentru condiția $Gr \cdot Pr > 2 \cdot 10^7$

$$Nu = 0{,}135\ (Gr \cdot Pr)^{0{,}33}$$

Valorile constantelor fizice din ecuațiile criteriale se iau la temperatura medie a peretelui și soluției $t_m = 0{,}5\ (t_p + t_{so_1})$.

În cazul unor încărcări termice mai mari $q_{ap} > 5\,800$ W/m^2 la o fierbere intensă în țevi și o presiune în aparat p de 20 la 10 000 kN/m^2 (circa 0,2 pînă la 100 atm), coeficientul de transmitere a căldurii pentru apă α_a (W/m^2 · grd) poate fi determinat din expresiile :

$$\alpha_a = 0{,}3\, p^{0{,}176} \cdot q_{ap}^{0{,}7}$$

sau

$$\alpha_a = 0{,}028\ p^{0{,}58}\ (\Delta t')^{2{,}33}$$

Coeficientul de transmitere a căldurii pentru oricare alt lichid și soluția α_2 poate fi determinat din relația :

$$\alpha_2 = \varphi\alpha_a$$

în care φ este un coeficient care poate fi luat din tabele [10, p. 845] sau calculat din ecuația :

$$\varphi = \left(\frac{\rho_2'' r_2}{\rho_a'' r_a}\right)^{0{,}1} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_a}\right)^{2{,}7} \left(\frac{\mu_2}{\mu_a}\right)^{-1{,}7} \left(\frac{c_2}{c_a}\right)^{0{,}6} \left(\frac{T_2}{T_a}\right)^{-1{,}2} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_a}\right)^{-1} \left(\frac{\rho_2}{\rho_a}\right)$$

în care ρ_2'', ρ_a'' sînt densitatea vaporilor de lichid și de apă ;

c_2, c_a — căldura specifică a lichidului și a apei ;

T_2, T_a — temperatura absolută a lichidului și a apei ;

σ_2, σ_a — tensiunea superficială a lichidului și a apei la limita dintre faza lichidă și cea de vapori.

Pentru determinarea orientativă a încărcării termice a aparatului, q_{ap} a cărei mărime este necesară pentru calculul valorii lui α_2 din formulele prezentate, s-a propus următoarea metodă [8]. Din diagrama din fig. 124, în care pe axa ordonatelor este trecut produsul coeficientului total de transfer de căldură K (în W/m^2 · grd) cu visco-

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

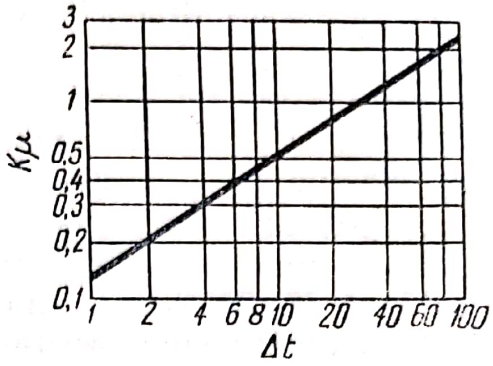


Fig. 124. Grafic pentru determinarea coeficienților de transfer de căldură în evaporatoare.

zitatea soluției μ (în $N \cdot s/m^2$), iar pe axa absciselor diferența dintre temperatura aburului de încălzire și cea a soluției Δt, cunoscînd valoarea lui Δt se determină produsul $K\mu$. Apoi, cunoscînd viscozitatea soluției se calculează mărimea K și încărcarea termică a aparatului * (în W/m^2) :

$$q_{ap} = K \cdot \Delta t.$$

Există și alte ecuații empirice pentru determinarea coeficientului de transmitere a căldurii la fierberea soluțiilor în interiorul țevilor verticale. Mai jos este prezentată una din aceste ecuații [46] care conține încărcarea termică q_{ap} (în W/m^2) și presiunea vaporilor secundari p (în N/m^2) :

$$\alpha_2 = B \cdot 0{,}009 q_{ap}^{0,7} \cdot p^{0,4} \left(1 - b \frac{A}{100}\right)$$

în care B este un coeficient în funcție de starea suprafeței de transfer de căldură (pentru țevi curate de oțel $B = 4{,}6$) ;

A — concentrația soluției, % masă ;

b — un coeficient determinat experimental, a cărui valoare pentru cîteva soluții este dată în tabelul 13.

Tabelul 13

Valoarea coeficientului b pentru diferite substanțe

Substanța dizolvată	Limita de variație a concentrației % masă	b	Substanța dizolvată	Limita de variație a concentrației % masă	b
Zahăr	0—60	1,2	NH_4NO_3	0—40	0,6
NaCl	0—25	1,8	Na_2SO_4	0—10	0,85
KNO_3	0—40	0,4			

* Această metodă poate fi folosită pentru determinarea orientativă a a coeficientului total de transfer de căldură K la evaporarea soluțiilor.

Impurificarea suprafeţei de transfer termic din partea aburului care condensează nu se ia de obicei în considerare, iar influenţa rezistenţei termice a pietrei poate fi luată în seamă doar foarte aproximativ. Orientativ se poate considera că grosimea stratului de piatră constituie 0,5 mm la o conductivitate termică de λ==1,7 . . . 2,3 W/m · · grd [8]. Se ştie că crustele formate pe suprafeţele de transfer termic pot micşora în mod substanţial mărimea coeficientului total de transfer de căldură K. De aceea, valoarea lui pentru fiecare caz concret poate fi determinată cu exactitate doar pe cale experimentală.

Valorile practice ale coeficienţilor totali de transfer de căldură la evaporarea soluţiilor care cristalizează variază de la 300 la 3 500 W/m² · grd sau de la 250 la 3 000 kcal/m² · h · grd. (pentru aparate de diferite tipuri s-au indicat mai înainte). Valorile lor numerice la fierberea unor soluţii pot fi găsite de asemenea în cărţi [25].

După determinarea mărimii suprafeţei de transfer termic se adoptă diametrul ţevilor de încălzire (în intervalul 50—100 mm) şi lungimea lor (în funcţie de tipul evaporatorului) şi, conform metodologiei cunoscute [8, 12] se determină numărul şi distribuţia lor în secţiunea plăcii tubulare. Repartizarea ţevilor în placă se poate adopta şi după tabele speciale din literatura de specialitate.

Diametrul şi înălţimea separatorului din evaporator se calculează la fel ca şi a celor din instalaţiile de cristalizare în vid.

Calculul dimensional al corpului cristalizorului cu strat fluidizat se efectuează după metodologia descrisă pentru cristalizoarele de acest tip, cu răcire.

Întrucît dimensiunile evaporatoarelor sînt standardizate, într-o serie de cazuri se poate alege aparatul după normele corespunzătoare [105, 106], dacă la baza alegerii se ia suprafaţa necesară de transfer de căldură.

În cele ce urmează se prezintă exemplul de calcul al unui evaporator cu circulaţie forţată (v. fig. 120), pentru cristalizarea sulfatului de amoniu.

Datele iniţiale. La cristalizare intră soluţia în cantitate de G_{sol} = =2,78 kg/s (10 000 kg/h) la t_1=80 °C, cu concentraţia în $(NH_4)_2SO_4$ a_1=0,400 părţi masă şi densitate ρ =1 210 kg/m³.

Productivitatea aparatului în produs cristalin G_{cr}=0,555 kg/s (2 000 kg/h).

Viteza de circulaţie a soluţiei în ţevile de încălzire w=2,5 m/s; coeficientul total de transfer de căldură K=1 730 W/m² · grd sau 1 500 kcal/m² · h · grd, presiunea aburului de încălzire p=294,2 kN/m² (~3 atm), temperatura de saturaţie a aburului t =132,9 °C; presiunea în separator este cea atmosferică.

Calculul. Temperatura de fierbere a soluţiei saturate de $(NH_4)_2SO_4$ la presiunea atmosferică t_2=108,5 °C, concentraţia ei a_2=0,515 părţi masă. Valoarea căldurii de cristalizare este q=75,36 kJ/kg (18 kcal/kg) [10]. Căldura specifică a cristalelor de sulfat de amoniu este c_{cr}=1,443 kJ/kg · grd sau 0,345 kcal/kg · grd [107].

Scanned with OKEN Scanner

Căldura specifică a soluției inițiale c_1 și a soluției mame c_2 se determină după regula aditivității :

$$c_1 = a_1 c_{cr} + (1 - a_1) c_a = 0{,}400 \cdot 1{,}443 + (1 - 0{,}400) \cdot 4{,}19 = 3{,}088 \text{ kJ/kg} \cdot \text{grd}$$

$$c_2 = a_2 c_{cr} + (1 - a_2) c_a = 0{,}515 \cdot 1{,}443 + (1 - 0{,}515) \cdot 4{,}19 = 2{,}775 \text{ kJ/kg. grd}$$

1. Din ecuația (24) determinăm cantitatea de apă evaporată W.

$$W = \frac{G_{cr}(1 - a_2) - G_{sol}(a_1 - a_2)}{a_2} = \frac{0{,}555(1 - 0{,}515) - 2{,}78(0{,}400 - 0{,}515)}{0{,}515} =$$

$$= 1{,}145 \text{ kg/s } (4120 \text{ kg/h})$$

2. Cantitatea de soluție mamă G_m după evaporare :

$$G_m = G_{sol} - G_{cr} - W = 2{,}78 - 0{,}555 - 1{,}145 = 1{,}08 \text{ kg/s } (3880 \text{ kg/h})$$

3. Conținutul de cristale în suspensie k (în părți masă) :

$$k = \frac{G_{cr}}{G_{cr} + G_m} = \frac{0{,}555}{0{,}555 + 1{,}08} = 0{,}34$$

ceea ce este admisibil în cazul circulației forțate.

4. Cantitatea de căldură Q, necesară pentru încălzirea soluției pînă la temperatura de fierbere și vaporizarea ei (fără a considera pierderile de căldură), se determină din ecuația (30) :

$$Q = G_m c_2 t_2 + G_{cr} c_{cr} t_2 + Wi - G_{sol} c_1 t_1 - G_{cr} q$$

$$Q = 1{,}08 \cdot 2{,}775 \cdot 108{,}5 + 0{,}555 \cdot 1{,}443 \cdot 108{,}5 + 1{,}145 \cdot 2675{,}78 - 2{,}78 \cdot 3{,}088 \cdot 80 -$$

$$- 0{,}555 \cdot 75{,}36 = 2\,746{,}24 \text{ kW } (2\,359\,200 \text{ kcal/h})$$

în care i este entalpia vaporilor secundari, egală cu 2 675,78 kJ/kg [48].

5. Consumul de abur de încălzire D :

$$D = \frac{Q}{r} = \frac{2\,746{,}24}{2\,165{,}83} = 1{,}27 \text{ kg/s } (4\,570 \text{ kg/h})$$

în care r este căldura latentă de condensare a aburului (egală cu 2165,83 kJ/kg [48].

6. Suprafața necesară de transfer termic F este :

$$F = \frac{Q}{K\Delta t} = \frac{2\,746\,240}{1\,730\,(132{,}9 - 108{,}5)} = 64{,}5 \text{ m}^2$$

Pentru camera de încălzire alegem după norme [106] schimbătorul de căldură tubular cu :

suprafața de încălzire, m²	68
diametrul mantalei, mm	800
țevile :	
lungimea, mm	4 000
diametrul, mm	57×3,5
numărul lor, bucăți	97

Scanned with OKEN Scanner

7. Diametrul separatorului D_s se determină pornind de la condiția de purificare a vaporilor secundari de picăturile de soluție. Pentru asigurarea coeficientului de purificare $K_{pur}=3\cdot10^3$, viteza vaporilor secundari în separator la presiunea atmosferică poate fi considerată $w=2{,}5$ m/s [81].

Atunci :

$$D_s=\sqrt{\frac{4V_v}{\pi w_v}}=\sqrt{\frac{4Wv''}{\pi w_v}}=\sqrt{\frac{4\cdot1{,}145\cdot1{,}673}{\pi 2{,}5}}=0{,}99\text{ m}$$

în care v'' este volumul specific al vaporilor, egal cu 1,673 m³/kg [48].

Se adoptă $D_s=1{,}00$ m.

8. Diametrul conductelor de circulație d_c se determină din condiția ca viteza liniară a soluției pe circuit să fie constantă. În acest caz, secțiunea țevilor de circulație este egală cu aria totală a secțiunii tuturor țevilor de încălzire, respectiv :

$$\frac{\pi d_c^2}{4}=\frac{\pi d_t^2}{4}n$$

în care d_t este diametrul interior al țevilor de încălzire ;

n — numărul lor.

Astfel,

$$d_c=d_t\sqrt{n}=0{,}05\sqrt{97}=0{,}493\text{ m.}$$

Se adoptă pentru diametrul interior al conductelor de circulație $d_c=$ $=500$ mm.

9. Se determină apoi caracteristica pompei de recirculare.

Debitul pompei V_p se calculează pe baza vitezei de circulație a soluției în țevile de încălzire :

$$V_p=\frac{\pi d_t^2}{4}nw=\frac{\pi 0{,}05^2}{4}97\cdot2{,}5=0{,}48\text{ m}^3/\text{s}\ (1\,720\text{ m}^3/\text{h})$$

Presiunea pompei H se determină pe baza relației rezistenței hidraulice a circuitului :

$$H=\sum\left(\zeta+\frac{\lambda L}{d}\right)\frac{w^2}{2g}$$

în care $\sum\left(\zeta+\frac{\lambda L}{d}\right)$ este suma coeficienților de rezistență hidraulică din circuit, adaptați la viteza soluției în țevile de încălzire (ζ — coeficientul de rezistență locală, λ — coeficientul de frecare, L — lungimea țevii).

Se determină rezistența hidraulică a circuitului dat (v. fig. 120), $H=2{,}2$ m (calculul complet nu se mai dă).

Apoi, pe baza debitului V_p și a presiunii H determinate, se alege pompa de tipul 18 ПрЦ. Parametrii pompei sînt următorii :

Debit, V_p	m³/s	0,5
	m³/h	1 800
Presiunea H, m		3
Turația rotorului	rad/s	77
	rot/min	735

Scanned with OKEN Scanner

Puterea electromotorului pentru pompa, N, se determină din relaţia :

$$N = \frac{V_p H \rho_s}{102\eta} = \frac{0{,}5 \cdot 3{,}5 \cdot 1420}{102 \cdot 0{,}55} = 44{,}5 \text{ kW}$$

în care η este randamentul total al pompei care poate fi luat egal cu 0,55 ;
ρ_s — densitatea suspensiei recirculate, egală cu 1 420 kg/m³.

Din catalog [108] se alege electromotorul AO-94-8 cu puterea de 55 kW şi cu turaţia $n = 77$ rad/s (735 rot/min).

10. Determinăm gradul de amestecare a soluţiei de alimentare cu soluţia mamă :

$$U = \frac{V_p}{V_{sol}} = \frac{V_p \rho}{G_{sol}} = \frac{0{,}5 \cdot 1210}{2{,}78} = 218$$

11. Supraîncălzirea soluţiei Δt_{supr} după camera de încălzire se poate afla cu aproximaţie din expresia :

$$\Delta t_{supr} = \frac{Q}{V_p c_2 \rho_s} = \frac{2746{,}24}{0{,}5 \cdot 2{,}775 \cdot 1420} = 1{,}4 °\text{C}$$

12. Pentru a preveni formarea aburilor în ţevi, deasupra plăcii tubulare superioare trebuie să se afle un strat de soluţie, a cărui înălţime minimă $h_{m\,n}$ poate fi determinată din relaţia :

$$h_{min}\, \rho_s = p_1 - p_2$$

în care p_1 şi p_2 sînt presiunile vaporilor deasupra soluţiei de sulfat de amoniu la temperatura de (108,5+1,4), respectiv 108,5 °C.

În primă aproximaţie se poate admite că presiunea vaporilor deasupra soluţiei variază cu schimbarea temperaturii la fel ca şi deasupra apei pure, în acest caz obţinem :

$$h_{min} = \frac{(1{,}0861 - 1{,}0332) \cdot 10^4}{1420} = 0{,}37 \text{ m}$$

în care 1,0861 şi 1,0332 sînt presiunile vaporilor de apă (în atm) la 101,4 şi respectiv la 100 °C [48].

Deoarece densitatea emulsiei de vapori-lichid este de 2—3 ori mai mică decît densitatea soluţiei, înălţimea conductei ascendente va fi de 1,2 m.

4. INSTALAŢII DE EVAPORARE CU EFECT MULTIPLU

Tipurile constructive de evaporatoare, anterior prezentate, funcţionează în general continuu în regim de lucru staţionar. În acest caz, dacă soluţia care cristalizează este supusă evaporării într-un singur aparat, acesta de obicei se află la presiunea atmosferică. Reducerea presiunii nu oferă avantaje nici în ce priveşte micşorarea consumului de abur de încălzire, nici din punct de vedere al comodităţii

Scanned with OKEN Scanner

în exploatare. De aceea reducerea presiunii poate fi justificată doar în următoarele cazuri : 1) dacă evaporarea la presiunea atmosferică, respectiv la o temperatură de fierbere mai ridicată, este însoțită de procese secundare nedorite — oxidare, descompunere, zaharisire etc., — care înrăutățesc calitatea produsului finit (de exemplu, la evaporarea soluțiilor de zahăr) ; 2) dacă soluția saturată la presiunea atmosferică are o temperatură de fierbere foarte înaltă și necesită ridicarea parametrilor aburului de încălzire (de exemplu soluțiile de NH_4NO_3, KOH, NaOH și altele) ; 3) dacă pentru evaporare se folosește abur rezidual de joasă presiune.

Reducerea presiunii la evaporare devine însă necesară și avantajoasă din punct de vedere economic în instalațiile de evaporare cu efect multiplu, care în principiu sînt formate din cîteva evaporatoare (corpuri) grupate în așa fel încît vaporii secundari dintr-un aparat să servească pentru încălzirea următorului. Prin aceasta se obține utilizarea repetată a căldurii vaporilor de încălzire (abur secundar) din care teoretic 1 kg poate evapora atîtea kilograme de apă din soluție cîte corpuri sînt cuplate succesiv. De aici rezultă limpede eficacitatea economică a acestei metode.

În fig. 125 este prezentată schematic o instalație cu triplu efect. Soluția încălzită în prealabil pînă la temperatura de fierbere intră în paralel în cele trei corpuri ale instalației. În spațiul intertubular al primului corp prin racordul *1* se introduce abur de încălzire proaspăt care, condensîndu-se, transmite căldura sa de condensare soluției în fierbere ; aceasta se evacuează din aparat sub formă de con-

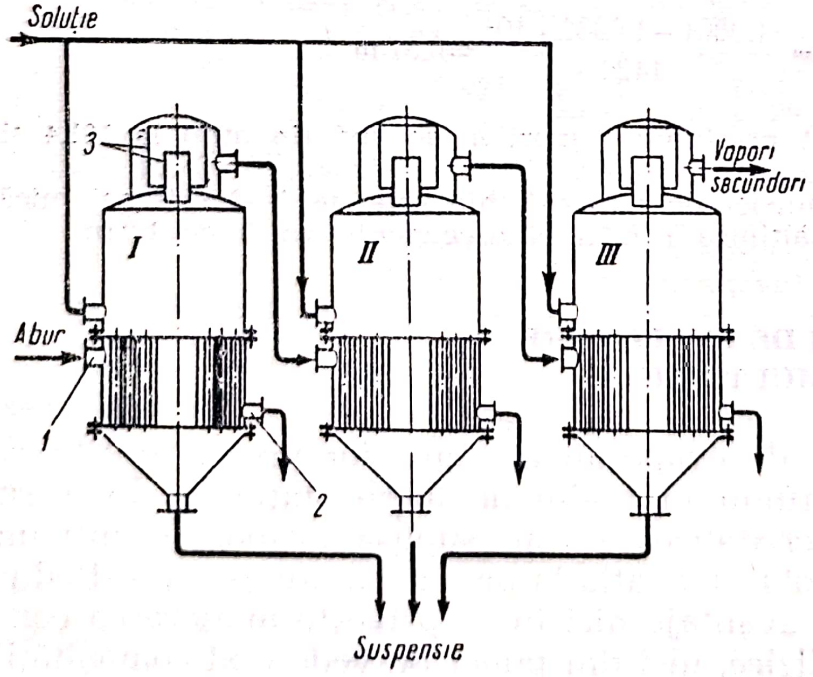


Fig. 125. Schema instalației de evaporare cu triplu efect, cu alimentarea în paralel a soluției în fiecare corp :

1 — racord pentru alimentarea cu abur de încălzire; *2* — racord pentru evacuarea condensatului; *3* — separator de picături.

Scanned with OKEN Scanner

densat prin racordul 2. Vaporii secundari, formați în primul corp, trecînd prin separatorul de picături 3, intră în spațiul intertubular al celui de al doilea aparat. Al doilea corp funcționează la fel ca și primul, iar vaporii secundari de aici trec în spațiul intertubular al celui de al treilea corp. Vaporii secundari din al treilea corp pot fi utilizați în mod similar sau sînt trecuți în condensator.

Soluția supusă evaporării, împreună cu cristalele separate, se evacuează în paralel din cele trei corpuri și se trimit la prelucrarea ulterioară. Pentru a asigura această funcționare simultană a evaporatoarelor este necesară reducerea treptată a presiunii în aparate (începînd de la primul corp spre ultimul), pentru a realiza în fiecare aparat diferența necesară dintre temperatura de condensare a vaporilor secundari din corpul anterior și temperatura de fierbere a soluției în aparatul respectiv.

Necesitatea de a reduce treptat presiunea de la un corp la altul limitează numărul lor într-o baterie. Dacă în fiecare aparat trebuie asigurată o anumită diferență de temperatură, numărul de corpuri în baterie va fi determinat de parametrii limită ai funcționării lor. Cu cît este mai înaltă presiunea aburului proaspăt de încălzire în primul corp și cu cît este mai mică presiunea remanentă în ultimul corp, cu atît mai mare poate fi numărul corpurilor instalate într-o baterie. Din condițiile privind rezistența mecanică, încălzirea evaporatoarelor se efectuează de obicei cu abur avînd presiunea de cel mult 800 kN/m^2 (~8 atm). Presiunea remanentă în ultimul corp (de obicei de ordinul 6,7—13,3 kN/m^2, respectiv 50—100 mm Hg) este determinată de posibilități tehnice.

Pe de altă parte, la parametrii limită prescrișI pentru funcționarea bateriei, numărul de corpuri va fi cu atît mai mare, cu cît mai mică este diferența de temperatură care îi revine fiecărui aparat și cu cît mai puțin intens va lucra fiecare din ele.

Astfel, trecerea de la evaporatorul singular la bateria cu efect multiplu permite să se reducă consumul de abur de încălzire. Cu creșterea numărului de corpuri se măresc însă costul aparaturii și cheltuielile de exploatare (pentru realizarea vidului, pentru reparații etc.). De aceea, la proiectarea evaporatoarelor cu efect multiplu, numărul optim de corpuri se determină, pentru fiecare caz concret, pe baza unor calcule tehnico-economice, respectiv pe calea comparării economiei realizate la consumul de abur de încălzire cu economia la cheltuielile de amortizare și de exploatare. Trebuie de asemenea avut în vedere că, în condiții reale, diferența totală de temperatură între aburul de încălzire din primul corp și vaporii secundari care părăsesc ultimul corp trebuie să fie micșorată cu mărimea pierderilor „dăunătoare“ de temperatură care se compun din următoarele :

Scanned with OKEN Scanner

1) din pierderi de depresiune, condiționate de scăderea presiunii de vapori deasupra soluției în comparație cu dizolvantul pur ; în consecință temperatura de condensare a vaporilor secundari scade față de temperatura de fierbere a soluției în corpul precedent ; 2) din pierderi hidrostatice, condiționate de presiunea suplimentară a coloanei de soluție în țevile fierbătoare, ceea ce ridică temperatura ei de fierbere ; 3) din pierderi hidraulice, condiționate de rezistența conductelor de abur, în urma cărui fapt presiunea vaporilor secundari, deci și temperatura lor de condensare, scade într-o oarecare măsură.

De aceea, dacă din diferența totală de temperatură se scade suma tuturor pierderilor enumerate care, bineînțeles, crește cu mărirea numărului de corpuri, atunci cînd în final rămîne o diferență de temperatură relativ mică, denumită *utilă,* care se repartizează între diferitele corpuri. Prin aceasta economicitatea evaporării cu efect multiplu scade în mod substanțial, ceea ce limitează și numărul posibil de aparate dintr-o baterie.

În practică, instalațiile de evaporare cu efect multiplu se compun de obicei din două sau trei corpuri și doar pentru soluții cu o depresiune foarte mică pot ajunge pînă la patru și cinci corpuri.

Schema de alimentare a corpurilor poate fi diferită. La evaporarea soluțiilor care cristalizează, soluția inițială se introduce de obicei în fiecare aparat al instalației, după cum este arătat în fig. 125. Aceasta se explică prin faptul că la trecerea soluțiilor care cristalizează dintr-un corp în altul are loc adesea înfundarea țevilor de transvazare.

În cazul în care înainte de cristalizare, la început este necesară evaporarea soluției, se folosește alimentarea corpurilor în contracurent, soluția inițială fiind introdusă în ultimul corp față de sensul de circulație a aburului și trecută, pe măsura evaporării, consecutiv prin toate aparatele. Cristalizarea soluției are loc în primul corp, încălzit cu abur proaspăt.

Avantajul acestei scheme constă în reducerea sumei pierderilor de depresiune, deoarece în cazul alimentării consecutive cea mai concentrată soluție saturată se află doar într-un singur corp (în primul) al instalației.

Schema în contracurent este de asemenea utilă prin aceea că pe măsura concentrării se mărește diferența de temperatură a soluției și, prin urmare, pentru fierberea ei este necesar un abur de încălzire cu temperatura de condensare mai ridicată. Pe lîngă aceasta, fierberea acestor soluții în vid, respectiv la temperatură mai joasă, poate provoca cristalizarea prematură a acestor soluții în corpurile intermediare (aceasta e valabil pentru sărurile cu solubilitate directă). Această schemă este în mod special indicată pentru sărurile cu solubilitate inversă,

Scanned with OKEN Scanner

deoarece temperatura ridicată în primul corp permite separarea mai completă a substanței care cristalizează. Dezavantajul schemei de alimentare în contracurent constă în necesitatea de a instala pompe intermediare pentru trecerea soluției dintr-un corp în celălalt.

Cea mai simplă este schema de alimentare în echicurent, prin care soluția și aburul parcurg în mod consecutiv aparatele, de la primul pînă la ultimul. Acestei scheme îi corespund pierderi de depresiune minime, nu numai din cauză că soluția saturată se află doar într-un singur corp (în ultimul), ci și prin faptul să acest corp lucrează în vid și la o temperatură mai scăzută, căreia îi corespunde o solubilitate mai redusă (a sărurilor cu solubilitate directă), prin urmare, și o diferență de temperatură mai mică.

În cazul schemei în echicurent nu este necesar să se instaleze pompe intermediare pentru deplasarea soluției, care curge liber de la primul aparat către ultimul în urma scăderii consecutive a presiunii în fiecare corp. Scăderea treptată a temperaturii soluției pe măsura concentrării sale (ceea ce poate provoca cristalizarea prematură și înfundarea conductelor de circulație la evaporarea soluțiilor de săruri cu solubilitate directă) constituie un mare dezavantaj al schemei în echicurent și ea de obicei nu se utilizează pentru evaporarea soluțiilor care cristalizează.

Bateria cu efect multiplu poate fi compusă din orice fel de evaporatoare, a căror construcție a fost mai sus examinată. Cele mai indicate sînt însă aparatele cu circulație forțată, în care viteza de curgere a lichidului nu depinde de diferența de temperatură dintre aburul de încălzire și soluție. Această diferență poate fi foarte mică (doar cîteva grade), ceea ce ușurează dezasamblarea bateriei.

Întrucît calculul bateriei de evaporare cu efect multiplu este deosebit de amănunțit expus în literatura de specialitate [45—47, 109], aici nu va fi prezentat.

5. EVAPORATOARE CU POMPĂ DE CĂLDURĂ

Aburul secundar poate fi utilizat pentru evaporare într-un singur aparat, cu condiția întoarcerii vaporilor secundari pentru încălzirea aceluiași corp. Se înțelege că pentru aceasta trebuie să se ridice presiunea (temperatura de condensare) a aburului secundar, în care scop acesta se comprimă într-un compresor special — pompă de căldură. Raportul de compresie se determină în funcției de diferența dintre temperatura aburului care se întoarce în aparat și cea a soluției care fierbe.

Scanned with OKEN Scanner

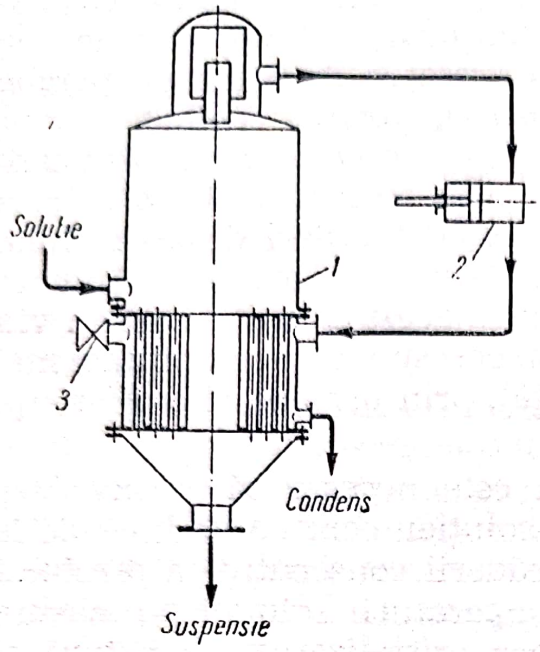


Fig. 126. Schema evaporatorului cu pompă de căldură:
1 — evaporator; *2* — compresor; *3* — racord pentru alimentarea cu abur de încălzire proaspăt.

În fig. 126 este prezentată schema evaporatorului *1* cu pompă de căldură-compresor *2*. Racordul *3* servește pentru alimentarea aburului proaspăt pentru încălzire la pornirea inițială a aparatului. Pentru comprimarea aburului secundar la evaporare se folosesc compresoare cu piston, turbocompresoare sau ejectoare cu abur.

În condițiile asigurării unui debit mare, la un grad de compresie relativ redus, turbocompresoarele sînt mai avantajoase decît compresoarele cu piston.

Au căpătat o largă răspîndire ejectoarele cu abur, alimentate cu abur proaspăt la o presiune mai ridicată decît cea necesară pentru încălzire. Ejectorul aspiră vaporii secundari, le ridică presiunea și împreună cu aburul motor îi introduce în camera de încălzire a evaporatorului. Deși randamentul ejectorului este redus, utilizarea lui în aceste condiții este justificată, deoarece aburul proaspăt care se consumă în calitate de agent purtător de energie este considerabil mai ieftin decît energia electrică, iar ejectorul însăși este foarte ieftin, simplu și comod în exploatare. În timpul funcționării sale, ejectorul consumă o cantitate apreciabilă de abur proaspăt, de aceea, o parte din aburul secundar încă înaintea compresiei în ejector se trimite de obicei pentru alte necesități de producție drept abur suplimentar.

Eficiența economică a folosirii evaporatoarelor cu pompă de căldură este determinată de raportul dintre costul energiei consumate pentru comprimarea aburului secundar și costul aburului de încălzire proaspăt. În unele cazuri evaporatorul cu pompă de căldură poate fi

Scanned with OKEN Scanner

mai economic decît o baterie cu vid, cu efect multiplu, iar în alte cazuri situaţia poate fi inversă.

Consumul de energie pentru comprimare creşte rapid cu mărirea diferenţei de temperatură. S-a stabilit prin calcule [8] că la preţul mediu obişnuit al energiei electrice şi al aburului şi în condiţiile în care diferenţa de temperatură nu depăşeşte 8—10 °C, evaporarea cu pompă de căldură devine din punct de vedere economic mai avantajoasă decît evaporarea într-o baterie cu efect multiplu. Dacă însă diferenţa de temperatură este mai mare de 8—10 °C, evaporarea cu efect multiplu este mai avantajoasă.

În unele cazuri folosirea evaporării cu pompa de căldură devine deosebit de indicată. Astfel, la evaporarea soluţiilor sensibile la acţiunea temperaturilor înalte, folosirea bateriei cu efect multiplu este în deosebi îngreunată datorită necesităţii de a avea o presiune scăzută încă din primele aparate. În acelaşi timp, pentru evaporatoarele cu pompă de căldură realizarea acestui regim de lucru nu provoacă nici o dificultate.

Dacă întreprinderea dispune numai de abur de joasă presiune, atunci utilizarea bateriei de evaporatoare cu efect multiplu este imposibilă, de aceea soluţia corectă este instalarea unui evaporator cu pompă de căldură.

Volumul limitat al acestei cărţi nu permite examinarea tuturor tipurilor constructive de aparate folosite în practica mondială pentru cristalizarea izotermă şi izohidrică. Diversele industrii şi diferitele scheme tehnologice de obţinere a diverselor produse se caracterizează prin utilizarea şi a altor cristalizoare speciale, a căror descriere este prezentată în literatura de specialitate [23, 42, 110, 111] şi în cea de brevete [112—240].

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

Bibliografia la Introducere și Capitolul I

1. *Kuznețov, V. D.* Kristalî i cristalizația. Gostehizdat, 1953.
2. *Bacli, G.* Rost kristallov, perev. s angl. Izdatinlit, 1954.
3. *Volmer, M.* Kinetik der Phasenbildungen, Dresden u. Leipzig, Steinkopff, 1939.
4. *Fișer, V. M.* Issledovania nad peresîșcienîemi rastvorami solei Riga, 1913.
5. *Kasatkin, A. G.* Osnovnîe proțessî i apparatî himicescoi tehnologhii, Goshimizdat, 1960.
6. *Planovskii, A. N. Ramm, V. M., Kagan, S. Z.* Proțessî i apparatî himicescoi tehnologhii. Izd. „Himia", 1967.
7. *Șabalin, K. N., Averbuh, Ia. D., Zaostrovskii, F. P., Matusevici, L. N.* Proțessî i apparatî himicescoi tehnologhii (Kurs lecții izd. Uralskogo politehniceskogo instituta, 1956—1957.
8. *Perry, J. H.* Spravocinik injinera himica, perev. s angl. t. 1 ONTI, 1937.
9. Chemical Enineers Handbook, 4-e izd. pod. red. J.N. Perry, New York-Toronto-London McGraw-Hill Book Comp., Inc, 1963.
10. *Kiesskalt, S.* Verfahrenstechnik, München, Carl Hanser Verlag, 1958.
11. Advances in Chemical Engineering, vol. 3. New York-London, Acad. Press. 1962.
12. *Leszcynski, S.,* Krystalizacja w przemyśle chimicznym, Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1956.
13. *Bamforth, A. W.* Industrial Crystallization, London, Leonard Hill, 1956.
14. *Matusevici, L. N.* Rețenzi na knigu : A. W. Bamforth. Industrial Cristallizations (London Leonard Hill, 1965) ; Him. prom. nr. 3, 1966, p. 237.
15. *Van Hook, A.* Crystallization : theory and practice. New York, Reinhold Publ. Corp., London, Chapman a. Hall, 1961.
16. *Mullin, J. W.* Crystallization, London, Butterworths, 1961.
17. *Mullin, J W.* Cristalizatia, perev. s angl. Izd. Metallurghia, 1965.
18. *Dolivo-Dobrovolskii, V. D.* Kurs Kristallografii, ONTI, 1937.
19. *Șubenikov, A. V., Flint, E. E., Bokii, G. B.* Osnovî kristallografii, Izd. AN SSSR, 1940.
20. *Popov, G. M., Șafranovskii, I. I.* Kristallografia. Izd. Vîsșaia școla, 1964.
21. *Bokii, G. B.* Kristallohimia,, Izd. Moskovskogo Gosudarstvennogo universiteta, 1960.
22. *Gadolin, A. V.* Vîvod vseh kristallograficeschih sistem i ih podrazdelenii iz odonogo obșciego naciala, Izd. AN SSSR, 1954.
23. *Șubnikov, A. V.* Kak rastuk kristallî, Izd. AN SSSR, 1947.
24. *Șubnikov, A. V.* Obrazovanie kristallov, Izd. AN SSSR, 1947.

Scanned with OKEN Scanner

25. *Grigoriev, D. P.* Kak obrazuiutsia druzî mineralov, Priroda, N. 9, 1947, p. 25.
26. *Evans, R.* Vvedenie v kristallohimiu, perev. s angl. Goshimizdat, 1948.
27. *Hlopin, V. G.* Raspredelenie elektrolita mejdu tverdoi kristalliceskoi i jidkoi fazoi. Trudî gosudarstvennogo radievogo instituta, t. 4, 1938, p. 34.
28. *Hlopin, V. G.* Izbrannîe trudî, t. I Izdat. AN SSSR, 1957.
29. *Doerner, H. A.*, Hoskins, W.M. Soosajdenie sulfativ radia i baria, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1925, p. 662.
30. *Cirkov, S. K.* Tverdîe rastvorî galoghenidov kalia, natria i magnia. JOH, **14**, nr. 6, 1944, p. 403.
31. *Gorştein, G. I.* Issledovania raspredelenia primesei pri kristallizaţii neorganiceschih solei. Trudî Vsesoiuznogo naucino-issledovatelscogo instituta himiceschih reaktivov, Vîp. 20, 1951, p. 3.
32. *Gorştein, G. I.* O graniţah primenimosti lineinogo zakona raspredelenia v vodnoselevîh sistemah s istino izomorfnîmi i izodimorfnîmi komponentami, JNH, **3**, vîp. 1, 1958, p. 51.
33. *Gorştein, G. I., Silanieva, N. I.* Primenenie radioactivnîh izotopov dlia razrabotki voprosov ocistki neorganiceschih solei metodami kristallizaţii i osajdenia, v sb. „Izotopî i izlucenia v himii" Izd. AN SSSR, 1958, p. 203.
34. *Gorştein, G. I.* Ob idealnosti sistem so mnoghimi izomorfnîmi komponentami. JNH **8**, vîp. 6, 1963, p. 1461.
35. *Volfkovici, S. I., Egorov, A. P., Einştein, D. A.* Obşciaia himiceskaia tehnologhia, t. I, Goshimizdat, 1953.
36. *Viktorov, M. M.*, Graficeskie rasciotî i tehnologhia mineralinîh solei, Goshimizdat, 1954.
37. *Beskov, S. D.* Tehno-himiceskie rasciotî, Goshimizdat, 1950.
38. Kratkii spravocinik po himii. Kiev, Izd. „Naukova Dumka" 1965.
39. *Vinogradov, G. V., Krasilşcicov, A. I.* Atlas nomogram po fiziceskoi himii, Goshimizdat, 1940.
40. Spravocinik himika, t. III, Goshimizdat, 1952.
41. Kratkii spravocinik fiziko-himiceschih velicin, Goshimizdat, 1957.
42. *Brodskii A. I.* Fiziceskaia himia t. I, Goshimizdat, 1948.
43. *Gameeva, O. S.* Fiziceskaia i kolloidnaia himia, izd. Kievskogo gosudarstvennogo universiteta, 1964.
44. Kurs fiziceskoi himii, pod red. Ia. I. Gherasimova, t. I izd. „Himia" 1964.
45. Spravocinik po rastvorimosti, Izd. AN SSSR t. I kn. 1 1961, t. I kn. 2, 1962, t. II, kn. 1 1963, t. II kn. 2, 1963.
46. Spravocinik po rastvorimosti solevîh sistem, Goshimizdat, t. I 1963 ; t. II. 1954, t. III. 1961 ; t. IV. 1963.
47. *Kirillin, V. A. Şeindlin, A. E.*, Termodinamika rastvorov, Gosenerogoizdat, 1956.
48. *Pavlov, K. F.* Uslovia lineinosti himico-tehniceskih funkţii. Jurn. him. prom. **13**, nr. 6, 1936, p. 327.
49. *Anosov, V. Ia., Pogodin, S. A.* Osnovnîe naciala fizico-himicescogo analiza, Izd. AN SSSR, 1947.
50. *Anosov, V. Ia.* Nacertatelinaia gheometria v primenenii k himiceskim diagrammam troinîh i cetvernîh sistem, Izd. AN SSSR, 1949.
51. *Anosov, V. Ia.* Kratkoie vvedenie v fizico-himiceskii analiz, Izd. AN SSSR, 1959.
52. *Kurnakov, N. S.*, Vvedenie v fizico-himiceskii analiz, Izd. AN SSSR, 1940.
53. *Gruşeviţkii, V. E.*, Fizico-himiceskii analiz v galurghii, ONTI, 1937.

Scanned with OKEN Scanner

54. *Altgammer, V.*, Rasciotî i grafiki solianîh rastvorov, perev. s nem. Goshimizdat, 1932.
55. *Tamman, G.*, Rukovodstvo po gheteroghennîm ravnovesiam, perev. s nem. ONTI, 1935.
56. *Cirkov, S. K.* O klassificaţii diagrhmm sostoiania sistem, soderjaşcih dve izomorfnîe soli. JNH, **1**, vîp. 12, 1956, p. 2803.
57. *Cirkov, S. K.* Puti kristallizaţii izomorfnîh solei iz vodnîz rastvorov, JNH, **1**, vîp. 12, 1956, p. 2813.

Bibliografie suplimentară

Vulf, Iu. V. Izbrannîe rabotî po kristaloofizike i kristallografii, Gostehteorizdat 1952.
Golovkov, M. P. Slovari kristallograficeskih terminov i tabliţî prostîh form kristallov, izd. Leningradskogo gosudarstevnnogo universiteta, 1939.
Goriunova, H. A., Frank-Kamenţkii, V. A. O soderjanii poniatia izomorfizm v sb. „Kristallografia" vîp. 5, 1956, p. 51.
Zaslavskii, I. I. Zavisimosti kristalliceskoi structurî ot himiceskih svoistv. JOH, **10**, nr. 4, 1940, p. 369.
Kavanisi, Taţuiuki. Ustanovki dlia vîparivania i kristallizaţii (Obzor) Kagaku, soti, Plant a. Process, **5**, nr. 1, 1963, p. 73.
Kapustinskii, A. F. K teorii izomorfizma, Kristallografia, **6**, vîp. 3, 1961, p. 413.
Kaşkarov, O. D. Graficeskie rasciotî solevîh sistem. Gostehizdat 1960.
Kiriiama, Iosikadzu, Kristallizaţia (Obzor), Kadaki, kodaki. Chem. Eng. Japan, **26**, nr. 12, 1962, p. 1259.
Kristallizaţia (Obzor) Chem. a Proc. Eng. **37**, nr. 7, 1956 p. 221.
Mariamaa, Iţuro, Kristallizaţia (Obzor), Kadaki, kodaki. Chem. Eng. Japan, **26**, nr. 12, 1962, p. 1271.
Mariama, Iţuro, Kristallizaţia (Obzor), Kagaku kogaku. Chem. Eng. Japan, **26**, nr. 12, 1962, 1284.
Povarennîh, A. S., O glavnîh faktorah opredeliauşcih izomorfizsm elementov. Mineraloghiceskii sbornik, Livovskogo gosudarstvennogo universiteta nr. 18, vîp. 2, 1964, p. 126.
Siroţuka Masasi, Toekura, Masaru, Kristallizaţia (Obzor), Kadaki kodaki, Chem. Eng. Japan, **26**, nr. 12, 1962, p. 1263.
Şafranovskii, I .I. Istoria kristallografii v Rossii. Izd. AN SSSR, 1962.
Iamada, Tomoţu, Kristallizaţia (Obroz), Kagaku kogaku. Kadaki kodaki, Chem. Eng. Japan, **26**, nr. 12, 1962, p. 1277.
Ianulov, K. P. K voprosu o soderjanii poniatia izomorfizm., Zapiski Tadjikskogo otdelenia Vsesoiuznogo mineraloghiceskogo obşciestva, vîp. **1**, 1959, p. 139.
Bamforth, A. W. Kristallizaţia (Obzor) Chem. a Proc. Eng. **35**, nr. 8, 1954, p. 235.
Bamforth, A. W. Kristallizaţia (Obzor), Chem. Prod. **23**, nr. 3, 1960, p. 117.
Bamforth, A. W. Kristallizaţia (Obzor), Chem. a Proc. Eng. **42**, nr. 8, 1961, p. 353.
Bamforth, A. W. Kristallizaţia (Obzor), Chem. a Proc. Eng. **44**, nr. 2, 1963, p. 92.
Bamforth, A. W. Promîşlennaia kristallizaţia (Obzor), Tekn. kem. aikakauslehti, **18**, nr. 20, 1961, p. 785.
Bamforth, A. W. Promîşlennaia kristallizaţia (Obzor), Ingegneria Chem. **12**, nr. 1, 1963, p. 11.
Garrett, D. E., Rosenbaum, G. P. Kristallizaţia (Obzor), Chem. Eng. **65**, nr. 16, 1958, p. 125.

Scanned with OKEN Scanner

Grove, C. S. Kristallizaţia (Obzor), Ing. Eng. Chem. **44**, nr. 1, 1952, p. 41.
Grove, C. S., Gray, J. B. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **40**, nr. 1, 1948, p. 11.
Grove, C. S., Gray, J. B. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **41**, nr. 1, 1949, p. 22.
Grove, C. S., Gray, J. B. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **43**, nr. 1, 1951, p. 58.
Grove, C. S., Schoen, H. M., Herbert, M. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **51**, 1959, p. 346.
Grove, C. S., Schoen, H. M., Palermo, J. A. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **46**, nr. 1, 1954, p. 75.
McCabe, W. I. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **38**, nr. 1, 1946, p. 18.
Mullin, J. W. Noveisie dostijenia v oblasti kristallizaţii (Obzor) Brit. Chem. Eng. **9**, nr. 7, 1964, p. 438.
Mullin, J. W. Noveişie dostijenia v oblasti kristallizaţii (Obzor) Brit. Chem. Eng. **7**, nr. 1, 1962, p. 12.
Nielsen, K., Kristallizaţia (Obzor), Ingr. ugebl. **4**, nr. 11, 1960, p. 17.
Nitschmann, G. Kristallizaţia (Obzor), VDI-Zeitschrift **101**, nr. 29, 1960, p. 1343.
Nitschmann, G. Kristallizaţia (Obzor), VDI-Zeitschrift **102**, nr. 28, 1960, p. 1343.
Nitschmann, G. Kristallizaţia (Obzor), VDI-Zeitschrift **103**, nr. 28, 1961, p. 1417.
Nitschmann, G. Kristallizaţia (Obzor), VDI-Zeitschrift, **104**, nr. 34, 1962, p. 1771.
Nitschmann, G. Kristallizaţia (Obzor), VDI-Zeitschrift, **105**, nr. 30, 1963, p. 1416.
Nitschmann, G. Kristallizaţia (Obzor), VDI-Zeitschrift, **106**, nr. 29, 1964, p. 1458.
Nitschmann, G. Kristallizaţia (Obzor), VDI-Zeitschrift, **107**, nr. 29, 1965, p. 1419.
Palermo, J. A., Bennett, G. F. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **56**, nr. 10, 1964, p. 38.
Palermo, J. A., Bennett, G. F. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **57**, nr. 11, 1965, p. 68.
Palermo, J. A., Grove, C. S., Schoen, H. M. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **47**, nr. 3, 1955, p. 520.
Palermo, J. A., Grove, C. S., Schoen, H. M., Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **48**, nr. 3, 1956, p. 486.
Palermo, J. A., Grove, C. S., Schoen, H. M., Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **49**, nr. 3, 1957, p. 470.
Schoen, H. M. Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **52**, nr. 2, 1960, p. 173.
Schoen, H. M., Bogaerde, J. V., Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **53**, nr. 2, 1961, p. 155.
Schoen, H. M., Bogaerde J. V. Kristallinaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **54**, nr. 4, 1962, p. 57.
Schoen, H. M., Grove, C. S., Kristallizaţia (Obzor), Ind. Eng. Chem. **50**, nr. 3, 1958, p. 430.

Bibliografie la Capitolul II

1. *Dmitrii Konstantinovici Cernov* (Jizni, deiatelinosti i vîderjki iz trudov), Maşghiz, 1950.
2. *Tamman, G.* Metallovedenie, ONTI, 1935.
3. *Tamman, G.* Rukovodstvo po gheteroghennîm ravnovesiam, ONTI, 1935.
4. *Lovin, T. E.* Izbrannîe trudî po himii i himiceskoi tehnologhii. Izd. AN SSSR, 1955.
5. *Altberg, V. Ia.* Podvodnîi led, GONTI, 1939.

Scanned with OKEN Scanner

83. *Dorogoi, V. P., Şabalin, K. N.* Intensivnosti dvijenii v parogazovîh smesiah i vozmojnaia stepeni ih pereşîşcienia. JTF, **23**, vîp. 7, 1953, p. 1149.
84. *Govorkov, V. M., Şabalin, K. N.* Vlianie vibraţii na kristallizaţiu metalla. JTF, **24**, vîp. 1, 1954, p. 41.
85. *Lovit F. E.* Novîe nabliudenia nad kristallizaţiei solei. Nova Acta, Acad. Sci. **11**, 1798, p. 271.
86. *Altberg, V .Ia.* Sovremennoe sostianie znanii o zarojdenii i razvitii iader kristallizaţii. Priroda, nr. 4, 1937, p. 9.
87. *McCabe, W. L.* Rost kristallov v vodnîh rastvorah. Ind. Eng. Chem. **21**, nr. 2, 1929, p. 112.
88. *Powers, H. E. C.* Rost kristallov saharozî. Nature, **178**, nr. 4525, 1956, p. 139.
89. *Iniuşkin, G. V., Şabalin, K. N.* Scorosti vzaşcienia kristallov v osobennosti ih rosta. Kristallografia, 9, vîp. 2, 1964, p. 366.
90. *Lövel.* Annal. Chem. physik, **29**, 1950, p. 62.
91. *Gyulai, Z., Biclock, S.* Perehodnîi sloi mejdu rastuşcim kristallom v rastvorom. Acta phys. Hung. **1**, 1952, p. 199.
92. *Diulan, Z.* Obrazovanie zarodîşei kristallov v vodnîh rastvorah. v. sb. „Rost kristallov", t. 3, Izd. AN SSSR, 1961, p. 98.
93. *Gyucai, Z.* Nabliudenie nad rostom kristallov şciolocinîh galoghenidov. Z. Kristallogr., **91**, nr. 2, 1935, p. 142.
94. *Miers, H. A.* Trans. Roy. Soc. London, **202**, 1953, p. 459.
95. *Bunin, K .P.* Jelezouglerodistîe splavî. Kiev, Maşghiz, 1949.
96. *Stranski, I., Kuleljew.* Kristallizuiuscie deistvie tverdîh ciastiţ. Z. phys. Chem. **142**, 1933, p. 457.
97. *Kozacicovskii, O. D.* O vlianii reliefa poverhnosti mehaniceskih primesei na kristallizaţiu jidkostei. Sbornik naucinîh rabot laboratorii metallofiziki. Izd. AN USSR, 1948, p. 76.
98. *Maliţev, M. V.* Modifiţirovanie ţvetnîh metallov i splavov. Izd. Metallurghia, 1964.
99. *Bogaciev, I. N.* Osnovî modifiţirovania ciuguna. Maşghiz, 1948.
100. *Kogan L. I.* i dr. Vlianie malîh dobavok nekotorîh elementov na proţessî kristallizaţii i perekristallizaţii stali, v sb. „Problemî metallovedenia i fiziki metallov". Metallurghizdat, 1949, p. 225.
101. *Kondoguri, V. V.* Vlianie elektriceskogo i magnitnogo polei na cislo zarodîşei. Jurn. russkogo fiziko-himicescogo obşciestva ci. fiz. **58**, 1926, p. 279.
102. *Muhin, G. E., Urazovskii, S. S.* Vlianie elektriceskogo polea na kristallizaţiu salola. JFH, **1**, 1930, p. 419.
103. *Gorskii, F. K. Mihnevici, G. L.* Deistvie elektriceskogo polea na kristallizaţiu piperina. JETF, **2**, vîp. 4, 1932, p. 264.
104. *Saratovkin, D. D., Kulikov, V. A.* O kristallizaţii na poverhnosti peresîşciennogo rastvora pod deistviem elektriceskogo polea. Izvestia vîsşih ucebnîh zavedenii SSSR, Fizika nr. 4, 1958, p. 140.
105. *Şubnikov, A. V., Parvov, V. F.* O vozniknovenii ţentrov kristallizaţii pod deistviem elektriceskogo polea. Kristallografia, **6**, vîp. 3, 1961, p. 443.
106. *Verşinin, Iu. I.* O vlianii peremennîh elektriceskih polei na proţessî kristallizaţionnogo structuroobrazovania v vodnîh peresîşciennîh rastvorah. v sb. „Kristallizaţia i fazovîe perhodî". Izd. AN BSSR 1962, p. 391.
107. *Kozlovskii, M. I.* K voprosu o vlianii elektriceskogo polea na zarojdenie ţentrov kristallizaţii. Kristallografia, **7**, vîp. 1, 1962, p. 157.

Scanned with OKEN Scanner

Bransom, S. H. Proiectirovanie kristallizatorov neprerîvnogo deistvia. Chem. Proc. Eng., **46**, nr. 12, 1965, p. 647.
Bransom, S. H. Faktorî konstruirovania kristallizatorov neprerîfnogo deistvia. Brit. Chem. Eng. **5**, nr. 12, 1960, p. 838.
Bransom, S. H., Palmer, A. G. C. Opîtnîi kristallizator tipa „Oslo", Brit. Chem. Eng., **9**, nr. 10, 1964, 672.
Bransom, S. H., Trollope, G. A. R. Massoobmen v kristallizatore s pseudoojijennîm sloem. AlChE. Journal, **10**, nr. 6, 1964, p. 842.
Chandler, J. L. Primenenie plenocinogo apparata dlia vîparivania i kristallizaţii. Brit. Chem. Eng., **4**, nr. 2, 1959, p. 83.
Chaty, J. C., O'Hern, H. A. Issledovanie rabotî barabannogo kristallizatora. AlChE. Journal, **10**, nr. 1, 1964, p. 74.
Fasoli, U. Shemî kristallizaţionnîh ustanovok. Chim. e ind., **45**, nr. 11, 1963, p. 1352.
Garbato, C. Kristallizaţia pod vakuumom. Ann. Chimia, **53**, nr. 8—9, 1963, p. 1133.
Garret, D. E. Rosenbaum, G. P. Kristallizaţia Chem. Eng., **65**, nr. 16, 1958, p. 125.
Holdijk, G. Sposob udalenia inkrustaţii so stenok kristalliatora, pat. Elveţia, 144 672.
Haughton, J. Polucenie kruspnîh kristallov. Chem. Proc. Eng., **46**, nr. 12, 1965, p. 639.
Jára, V., Nývlt, J. Miček, F. Sposob predotvraşeenia obrazovania kristallov na poverhnosti apparatov, cehosl. pat. 103 810, 15 V 1962.
Junghahn, L. Incrustaţia stnok aparatov. Chem. Labor. u. Betrieb, **15**, nr. 2, 1964, p. 45.
Junghahn, L. Obrazovanie inkrustaţii na metalliceskih materialah. Chem.-Ing. Techn., **33**, nr. 5, 1961, p. 399.
Kaasenbrood, P. J. C. Kristallizaţia naftalina i antraţena v kristalizatorah so srebkami. Ingenieur (Nederl.), **75**, nr. 49, 1963, p. 85.
Krunzl, J. Nekotorîe problemî proizvodstvennoi kristallizaţii. Sb. praci. anrog. Chem., nr. 4, 1960, p. 51.
Mai, K. L. Zakonomernosti teploperedaci dlia vraşciaiuşcegosea barabannogo kristallizatora. Chem. Eng. Progr., **54**, nr. 10, 1958, p. 57.
Matz, G. Apparatî dlia kristallizaţii. Chem.-Ing.-Techn., **36**, nr. 12, 1964, p. 1260.
Matz. G. Kristallizorî. Chem.-Ing.-Techn., **27**, nr. 1, 1955, p. 18.
Merbach, A., Brunisholz, G. Graficeskoe predstavlenie prostoi kristallizaţii. Chimia, **19**, nr. 2, 1965, p. 84.
Messing, Th. Sposob i ustroistvo dlia predotvraşcenia obrazovania inkrustaţii ha slivnîh patrubkah vakuum-kristallizaţionoi ustanovski, pat. R.F.G. 1 058 469.
Molyneux, F. Kristallizaţia v ghidroţiklone. Chem. Proc. Eng., **44**, nr. 5, 1963, p. 248.
Mullin, J. W. Noveişie dostijenia v olbasti kristallizaţii. Brit. Chem. Eng., **7**, nr. 1, 1962, p. 12.
Narsimhan, G. Nomogramma dlia rasceta vîhoda v proţesse kristallizaţii. Brit. Chem. Eng., **8**, nr. 6, 1963, p. 436.
Nývlt, J. Matematiceskoe issledovanie kristallizatorov. Chem. Proc. Eng., **45**, nr. 12, 1964, p. 686.
Nývlt, J., Horáček, S. Sdvoennîi kristallizator. Chem. prům., **14**, nr. 8, 1964, p. 435.
Nývlt, J., Miček, F. O vozniknovenii inkrustaţii na poverhnosteah kristallizatorov. Chem. prům., **14**, nr. 3, 1964, p. 151.

Scanned with OKEN Scanner